Über Methinfarbstoffe aus Tetrahydroxanthyliumsalzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Vorgelegt von

Wilhelm L. Stevens

aus M.-Gladbach-Rheindahlen

Bonn 1938

Anton Brand, Bonn.

Berichterstatter:

Professor Dr. Robert Wizinger
Professor Dr. Dr. h. c. Paul Pfeiffer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

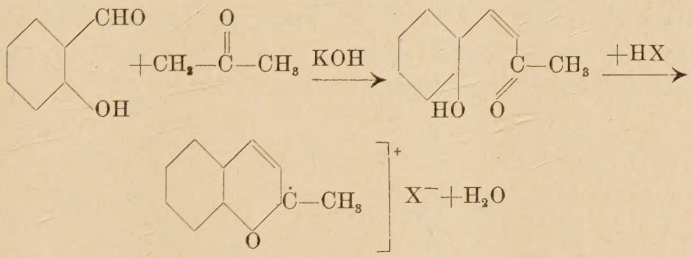
MEINEN LIEBEN ELTERN

Vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Bonn auf Anregung von Prof. Dr. Robert Wizinger ausgeführt.

Vor allem möchte ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die mir zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit auf das herzlichste danken.

Theoretischer Teil

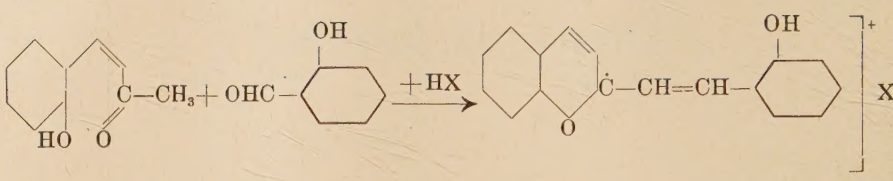
a-Methylbenzopyryliumsalze sind ziemlich schwer zugänglich und relativ unbeständig. Decker und v. Fellenberg[1]) stellten das Eisenchloriddoppelsalz dar, indem sie Salizylaldehyd in alkalischer Lösung mit Aceton zum Salizylidenaceton kondensierten und dieses durch Ringschluß mit Säure in das Pyryliumsalz überführten.



Arbeitet man nach der Vorschrift, indem man Salizylidenaceton mit konz. Salzsäure kocht, so wird hauptsächlich ein dunkelroter Farbstoff gebildet, und beim fraktionierten Fällen des Filtrats mit Eisenchlorid-Salzsäure erhält man wiederum größere Mengen dunkelfarbiger Substanzen und erst ganz zum Schluß geringe Mengen Pyryliumsalz. Die Ausbeuten an rohem Pyryliumsalz betragen etwa 5%, die an reinem Pyryliumsalz nur rund 2% der Theorie.[2])

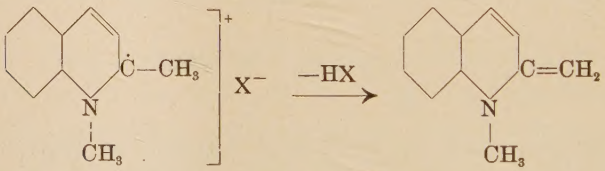
Die Konstitution des roten Farbstoffs ist bisher noch nicht ermittelt. Sein Sulfurierungsprodukt wurde unter dem Namen Ceracidin zum Weinrotfärben von Seide vorgeschlagen. Der Farbstoff entsteht auch aus dem fertigen α-Methylbenzopyryliumsalz, wenn dieses in Wasser oder verdünnten Säuren erwärmt wird, ebenso bei längerem Liegen an der feuchten Luft. Eine Rückverwandlung ist bisher nicht möglich.

Man könnte zunächst denken, daß die rote Substanz das Pyryliumsalz aus zwei Mol Salizylaldehyd und einem Mol Aceton sei.

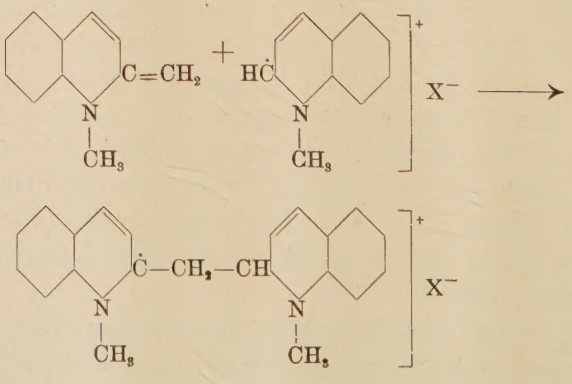


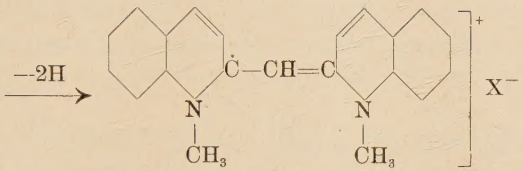
Wie O. Riester[3]) feststellte, ist dieses leicht zu erhaltende Farbsalz jedoch völlig verschieden von dem roten Produkt. Es ist nur gelbrot und zeigt ein ganz anderes Spektrum.

Vielleicht ist die Bildung dieser Substanz auf ähnliche Weise zu erklären wie die Bildung der Pseudoisocyanine aus N-Methylchinaldiniumsalz und N-Methylchinoliniumsalz in alkalischer Lösung. Aus dem N-Methylchinaldiniumsalz und Alkali entsteht zunächst das N-Methyl-methylen-dihydrochinolin.



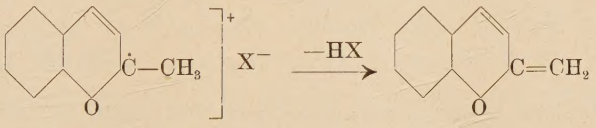
Dieses sehr reaktionsfähige Methylenderivat addiert Chinoliniumsalz, und das entstandene Produkt dehydriert sich rasch zum Pseudoisocyanin.



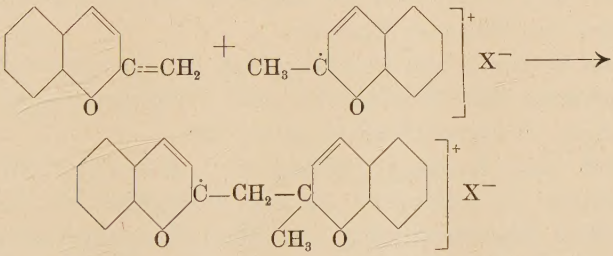


Es erscheint denkbar, daß das Methylbenzopyryliumsalz in folgender analoger Weise reagiert.

Dem nur mäßig stark positiven Charakter des Pyryliumsalzes entsprechend verliert dieses bei Gegenwart von Wasser zum Teil seine Säure unter Bildung von Methylenbenzopyran.



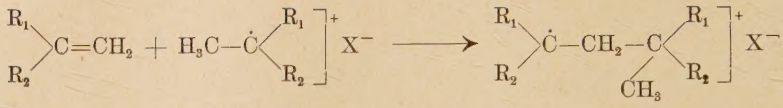
Das Methylenbenzopyran addiert nun ein Molekül Pyryliumsalz.



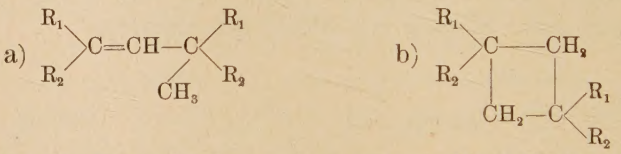
Diese Verbindung kann sich aber nicht wie das Zwischenprodukt bei der Bildung von Pseudoisocyanin dehydrieren, da ein H-Atom durch eine CH_3-Gruppe ersetzt ist.

Es wird also die V e r m u t u n g ausgesprochen, daß das Ceracidin das Einlagerungsprodukt von Methylenbenzopyran in Methylbenzopyryliumsalz ist.

Diese Annahme wird gestützt durch die Tatsche, daß alle einseitig positivierten Äthylene die gleiche Reaktion, wenn auch in verschiedenem Maße zeigen. Es sind dies die Polymerisationserscheinungen bei Gegenwart geringer Säuremengen, die folgendermaßen allgemein zu formulieren wären.



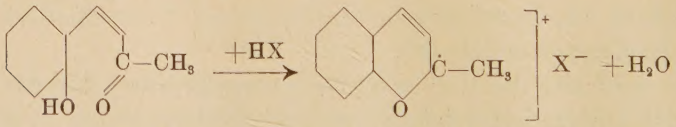
Dieses Produkt kann nun je nach Art des Äthylens in verschiedener Weise weiter reagieren. Unter Säureabspaltung bildet sich entweder ein Butenderivat a) oder ein Cyclobutanderivat b) oder schließlich durch Ringschluß mit einem der Reste R_1 oder R_2 auch noch ein andersartig gebautes Produkt ev. ein Indenderivat.



Beispiel für eine Dimerisation nach a) ist vor allem die Dimerisation des Indols, deren Mechanismus von O. Schmitz-Dumont[4]) in sehr exakten Untersuchungen aufgeklärt wurde. Die Cyclobutanbildung ist eine bekannte Reaktion.

Es sei nochmals hervorgehoben, daß die eben entworfene Konstitutionsformel des Ceracidins bis zum Vorliegen eingehender Untersuchungen als hypothetisch zu gelten hat.

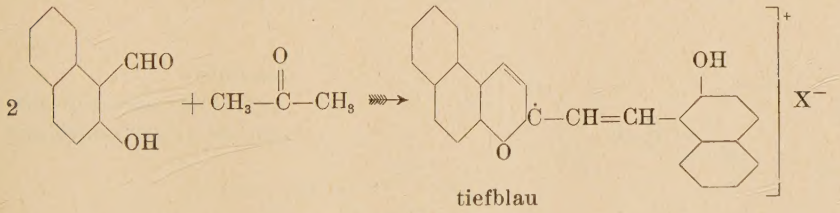
Durch einen Kunstgriff gelang es O. Riester, die Bildung des Ceracidins zu verhindern. Bei dem Ringschluß von Salizylidenaceton durch Säureeinwirkung zum Methylbenzopyryliumsalz wird ein Mol Wasser abgespalten.



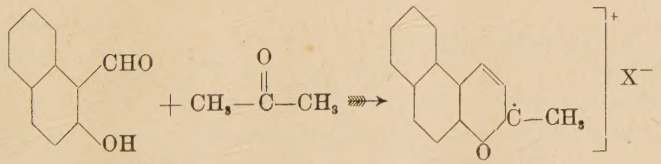
Durch dieses Wasser wurde bei der bisherigen Darstellungsmethode die Säurekonzentration lokal zu stark herabgesetzt, so daß zwangsläufig Ceracidin entstehen mußte. Dies wurde auf folgende Weise verhindert: Das Salizylidenaceton wurde in Phosphoroxychlorid gelöst und kurz erwärmt, wobei HCl-Entwicklung eintritt. Es wird also das gebildete Wasser durch Umsatz mit Phosphoroxychlorid

sofort unschädlich gemacht. Danach wird das überschüssige Phosphoroxychlorid durch konz. Salzsäure zerstört. Auf diese Weise wurde die Ausbeute an reinem Pyryliumsalz von 5% auf 50% der Theorie gesteigert.

Bei der Darstellung des α-Methylnaphtopyryliumsalzes aus β-Oxynaphtaldehyd und Aceton besteht die Hauptschwierigkeit darin, die Kondensation im Verhältnis zwei zu eins d. h. von zwei Mol Aldehyd und einem Mol Aceton zu vermeiden. Beim Arbeiten in saurer Lösung kann nur bei einem sehr großen Ketonüberschuß und Anwendung von 70%iger Schwefelsäure die nicht gewünschte Kondensation weitgehend zurückgedrängt werden. Aufarbeitung und Reinigung des Produktes gestalten sich außerdem recht schwierig. Die Ausbeute an α-Methylnaphtopyryliumsalz, welches als Perchlorat erhalten wird, ist bei dieser Arbeitsweise mäßig. [5]) Nachstehende beiden Reaktionen verlaufen dabei nebeneinander.



tiefblau



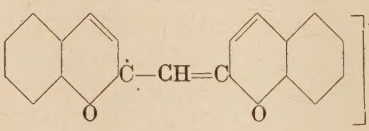
blaßgelb

Diese Schwierigkeiten lassen sich fast ganz beheben, wenn β-Oxynaphtaldehyd und Aceton bei bestimmter Alkalikonzentration zunächst zum Oxynaphtylidenaceton kondensiert werden, und dieses Keton nunmehr unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des Methylbenzopyryliumsalzes ringgeschlossen wird zum Pyryliumsalz. O. Riester konnte so das Methylnaphtopyryliumsalz in einer Ausbeute von 20% bezogen auf Oxynaphtaldehyd er-

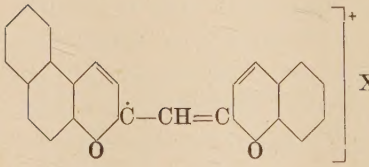
halten. [6]) Das Methylnaphtopyryliumsalz ist weitaus beständiger als das Methylbenzopyryliumsalz, doch macht sich auch hier bei längerem Aufbewahren und vor allem bei der Weiterverarbeitung die der Ceracidinbildung entsprechende Reaktion störend bemerkbar.

Die Unbeständigkeit dieser Pyryliumsalze, vor allem der Benzopyryliumsalze, bedingt, daß die Darstellung von Methinfarbstoffen aus denselben sehr erschwert ist. Infolgedessen sind erst wenige Farbstoffe dieser Klasse durch direkte Kondensation mit den üblichen Komponenten erhalten worden.

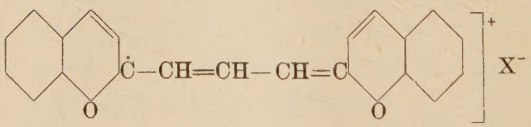
O. R i e s t e r beschreibt in seiner mehrfach zitierten Arbeit nachstehend angeführte Methinfarbstoffe. [7])



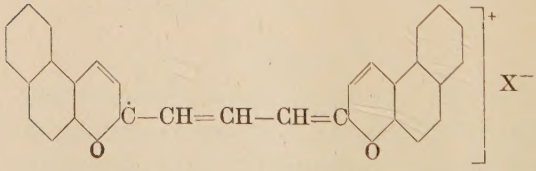
fuchsinrot
aus Methylbenzopyryliumsalz u. Cumarinchlorid



rotviolett
aus Methylnaphtopyryliumsalz u. Cumarinchlorid



blau
aus Methylbenzopyryliumsalz u. Orthoameisensäureester

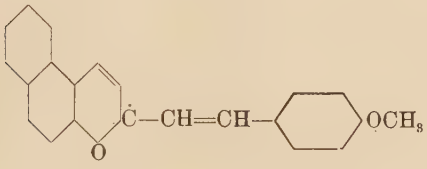


blaugrün
aus Methylnaphtopyryliumsalz u. Orthoameisensäureester

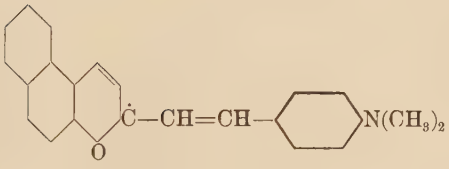
Bei der Darstellung dieser Farbsalze macht sich die Neigung des Methylbenzopyryliumsalzes zur Ceracidinbildung sehr störend bemerkbar. Die Ausbeuten werden stark vermindert, und es muß recht vorsichtig gearbeitet werden. Die Reinigung ist deswegen umständlich,

weil diese Methinfarbstoffe hitzeempfindlich sind, eine Eigenschaft, die das Umkristallisieren nicht leicht macht.

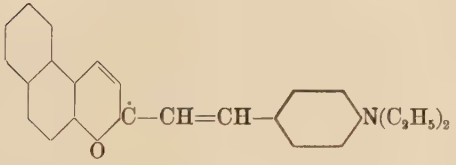
O. Riester führt noch einige Kondensationen von Methylnaphtopyryliumsalz mit aromatischen Aldehyden in Essigsäureanhydrid an. [8])



blaustichig rot



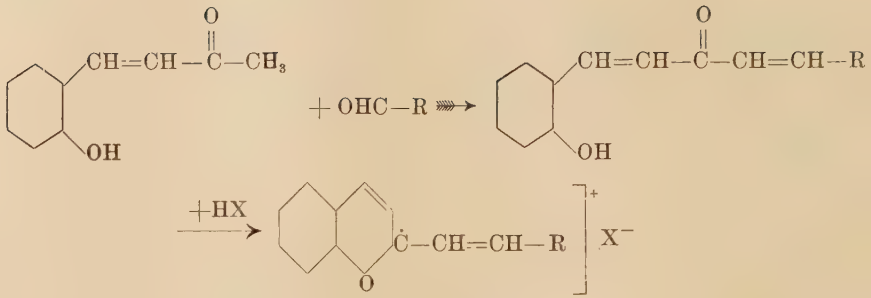
blaugrün



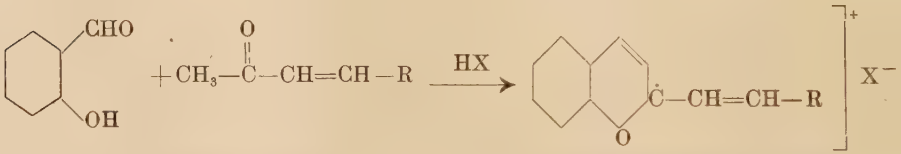
blaugrün

Wegen der geringen Beständigkeit und der verhältnismäßig schwierigen Darstellungsweise des Benzo- und Naphto-methylpyryliumsalzes sind keine weiteren Farbstoffe unmittelbar durch Kondensation dieser Pyryliumsalze mit den üblichen Komponenten erhalten worden. Es sind zwar noch einige weitere Methinfarbstoffe dieser Reihe bekannt, die jedoch auf grundsätzlich anderem Wege synthetisiert wurden.

Heilbronn und Buck [9]) kondensierten Salizylidenaceton alkalisch mit aromatischen Aldehyden und zyklisierten dann das doppelt ungesättigte Keton in saurer Lösung zum Benzopyryliumfarbsalz.

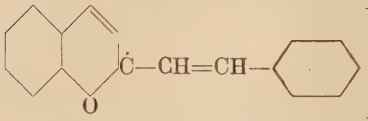


Diese Farbstoffe werden auch erhalten, wenn man in einem Gemisch von Eisessig und Überchlorsäure Salizylaldehyd und Benzalacetone miteinander reagieren läßt. [10])

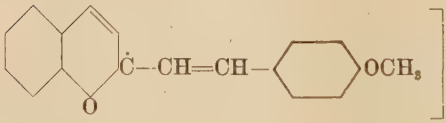


Die Reaktion läßt sich auch auf β-Oxynaphtaldehyd übertragen.

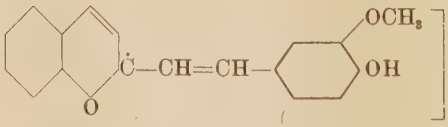
Die Lösungsfarben der wichtigsten Vertreter seien angegeben.



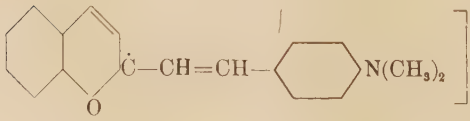
gelb



blaustichig rot

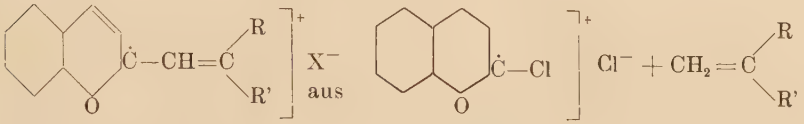


rotviolett

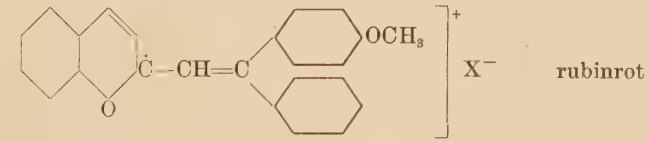


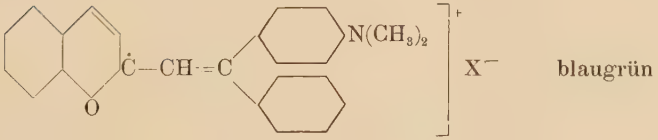
tiefblau

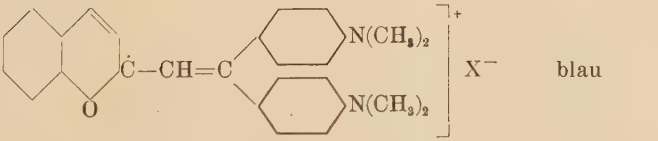
R. Wizinger und A. Grüne stellten durch Kondensation von Cumarinchlorid mit unsymetrischen Diaryläthylenen Benzopyryliumfarbsalze folgender Struktur dar. [11])



Einige Vertreter dieser Klasse seien angeführt.

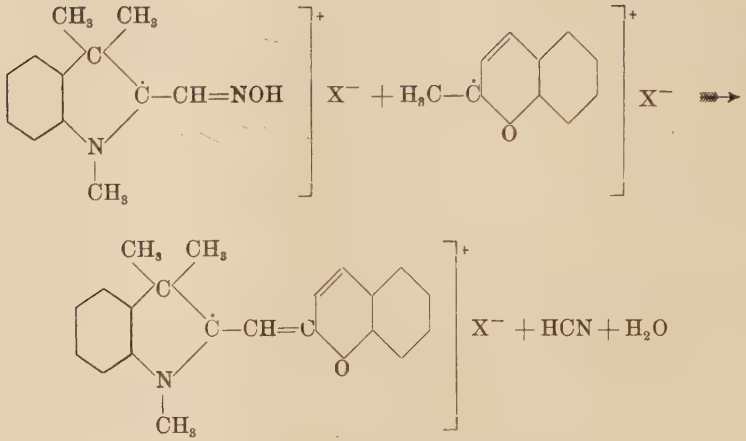




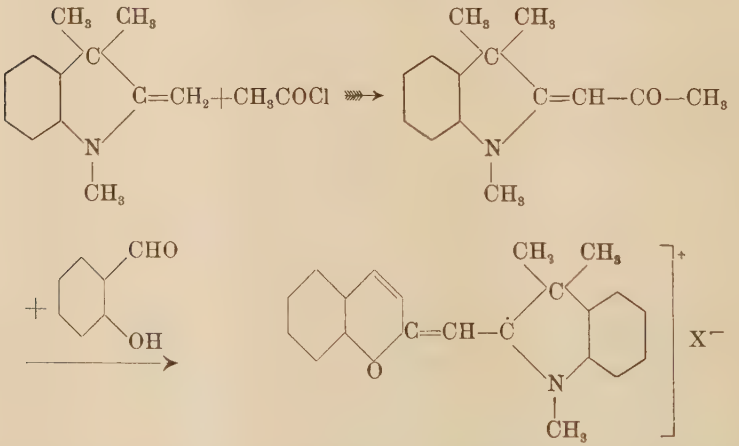


Es wäre entschieden einfacher und leichter zu zahlreichen Varianten zu gelangen, wenn das Methylbenzopyryliumsalz so beständig wäre, daß die Kondensation mit Aldehyden und Ketonen (in $POCl_3$) sich gut durchführen ließe.

Außerdem stände dann der Weg offen zu vielen unsymetrischen Methinfarbstoffen, von denen bisher nur ganz wenige auf andere Art erhalten werden konnten. Wegen der Ceracidinbildung war es z. B. nicht möglich, nachstehende Reaktion mit Erfolg zu verwirklichen.

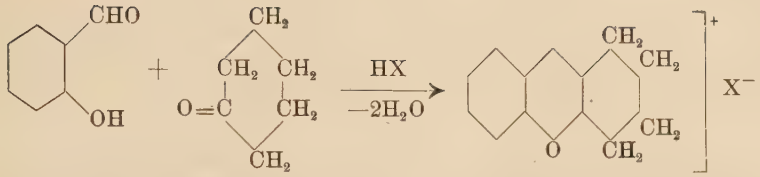


Es mußte vielmehr folgender Umweg begangen werden.

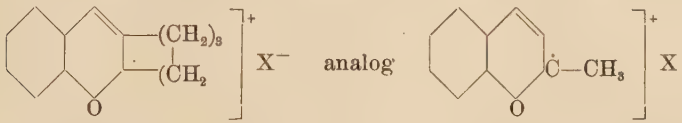


Der systematischen Erschließung des Gebietes der Benzopyrylocyanine stehen, bedingt durch die Zersetzlichkeit des Ausgangsmaterials, erhebliche Schwierigkeiten entgegen.

Verwendet man bei der Kondensation mit Salizylaldehyd statt Aceton Cyclohexanon, so erhält man ein Tetrahydroxanthyliumsalz

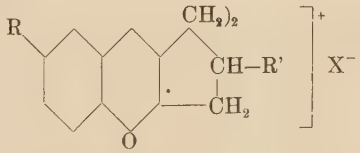


Dieses Tetrahydroxanthyliumsalz leitet sich vom Methylbenzopyryliumsalz ab durch Einführung einer Trimethylenbrücke vom β-C-Atom zur α-ständigen Methylgruppe. Diese nahe Beziehung kommt durch folgende Schreibweise anschaulich zum Ausdruck.



Diese Klasse von Pyryliumsalzen wurde von Borsche und Geyer [12]) erschlossen. Das Tetrahydroxanthyliumsalz kann entweder aus den Komponenten direkt durch Kondensation in saurer Lösung dargestellt werden oder in zwei Stufen über Salizylidencyclohexanon als Zwischenprodukt.

Kondensiert man Salizylaldehyd und Cyclohexanon in alkalischer Lösung, so erhält man in guter Ausbeute Salizylidencyclohexanon, welches leicht in salzsaurer Lösung zyklisiert werden kann. Borsche und Geyer verwandten außer Salizylaldehyd noch 5-Chlor- und 5-Methylsalizylaldehyd, außerdem neben Cyclohexanon noch das 3-Methylcyclohexanon. Sie erhielten also Derivate folgender Konstitution.



R = H, Cl, CH_3. R' = H oder CH_3.

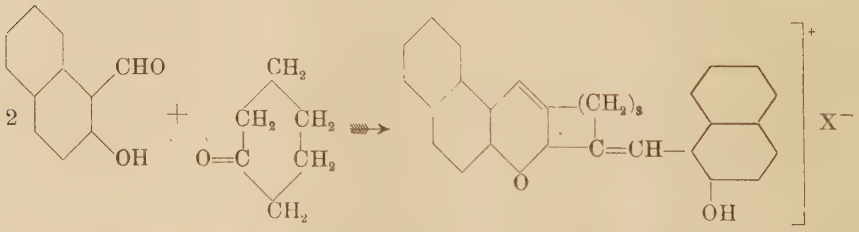
Die genannten Autoren arbeiteten bei der direkten Methode in essigsaurer Lösung und wandten als Kondensationsmittel Chlorwasserstoff an. Die Kondensation in saurer Lösung besitzt gegenüber dem zweistufigen Verfahren den Vorzug größerer Einfachheit.

Das Tetrahydroxanthyliumsalz wird als Eisenchloriddoppelsalz abgeschieden. Die Ausbeuten sind recht gut. Es entstehen zwar beachtliche Mengen unverwertbaren Harzes nebenher, doch ist der dadurch bedingte Ausfall ganz wesentlich geringer als der durch die Bildung von Ceracidin bei der Darstellung von Methylbenzopyryliumsalz. Störende Nebenreaktionen werden sonst nicht beobachtet. Besonders wichtig ist, daß die Substanz sich durch Umkristallisieren leicht reinigen läßt. Schon diese Tatsache deutet auf eine größere thermische Stabilität hin. Die Hydrolysenbeständigkeit ist ebenfalls gesteigert. Erst in warmem Wasser tritt Zersetzung zum farblosen Pyranol ein.

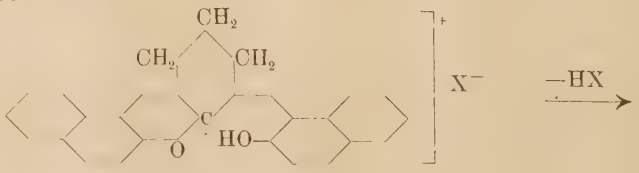
Durch Angliederung eines aliphatischen Ringes an das Benzopyryliumsalz zum Tetrahydroxanthyliumsalz ist also eine auffallend größere Beständigkeit herbeigeführt.

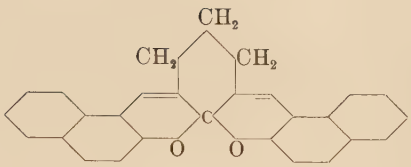
Diese Reaktion wurde nun auf β-Oxynaphtaldehyd übertragen zur Darstellung von Tetrahydro-naphto-xanthyliumsalz.

Arbeitet man nach Borsche und Geyer in saurer Lösung, so erhält man in der Hauptsache ein blauviolettes Farbsalz, das als Kondensationsprodukt aus zwei Mol Aldehyd und einem Mol Cyclohexanon erkannt wurde.



Diese Substanz wurde von W. Dilthey[13]) unter ganz ähnlichen Bedingungen erhalten. Das Salz spaltet außerordentlich leicht, schon in verd. Sodalösung seine Säure ab und geht in das Trimethylenspiro-dinaphtopyran über.





Um diese Reaktion auszuschalten, wurde versucht, die Bildung des Napthoxanthyliumsalzes in zwei Phasen verlaufen zu lassen. In alkalischer Lösung wurde zunächst β-Oxynaphtaldehyd mit Cyclohexanon zum Oxynaphtylidencyclohexanon vereinigt. Nach der Methode von C. D. Harries[14]) für Salizylidenaceton wurden dabei gute Ausbeuten erzielt. Will man nun durch Ringschluß in saurer Lösung das Xanthyliumsalz erhalten, so fällt in der Hauptsache ein ziegelrotes Produkt unbekannter Konstitution an. Die Ausbeute an rohem Xanthyliumsalz beträgt nur rund 5% bezogen auf Oxynaphtaldehyd. Da die Schwierigkeiten bei dieser indirekten Methode erheblich größer sind als bei der direkten, wurde versucht, letztere zu verbessern. Dies gestaltete sich übrraschend einfach durch Änderung der angewandten Molverhältnisse. Wendet man nämlich Cyclohexanon und β-Oxynaphtaldehyd im Verhältnis fünf zu zwei an, so erreicht man damit eine Erhöhung der Ausbeute um nahezu 50%. Ein größerer Überschuß Cyclohexanon vermehrt die Ausbeute nicht mehr.

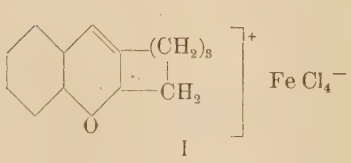
Bei der Darstellung des Methyltetrahydronaphtoxanthyliumsalzes aus β-Oxynaphtaldehyd und 3-Methylcyclohexanon wurden die gemachten Erfahrungen berücksichtigt. Es ist bemerkenswert, daß dabei die Bildung eines Trimethylen-spiro-dinaphtopyranderivates nicht beobachtet wurde.

Die Darstellung des 6-Oxy-tetrahydroxanthyliumsalzes aus Cyclohexanon und Resorzylaldehyd gestaltete sich nach dieser Arbeitsweise schwierig. Die Reindarstellung gelang nicht. Es wurde aber ein Produkt erhalten, das den gewünschten Körper immerhin in solchen Mengen enthielt, daß damit einige Kondensationen durchgeführt werden konnten.

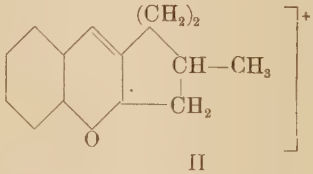
Aus Orthovanillin und Cyclohexanon wurde ebenfalls nur unreines 5-Methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz erhalten.

Dagegen gelang die Reindarstellung des entsprechenden 3-Methyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumsalzes aus Orthovanillin und 3-Methylcyclohexanon.

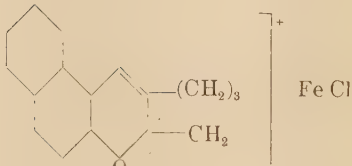
Zu dieser Untersuchung standen also folgende Tetrahydroxanthyliumsalze zur Verfügung, davon I — V in reiner und VI und VII in unreiner Form.



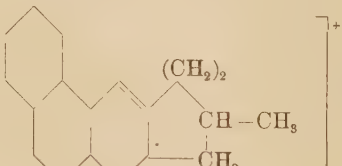
I



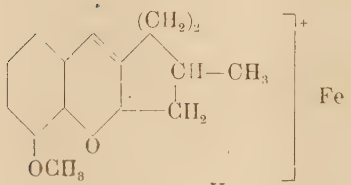
II



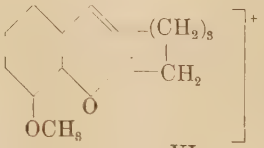
III



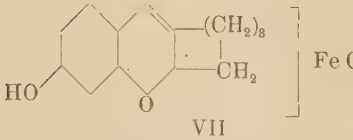
IV



V



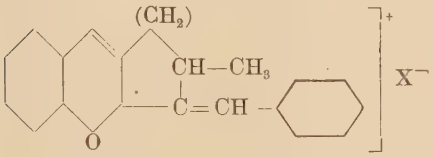
VI



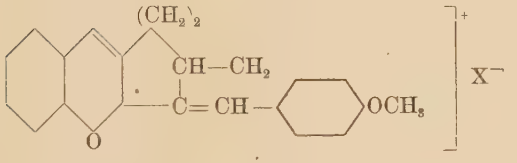
VII

Schon Borsche und Geyer fanden, daß die von ihnen synthetisierten Tetrahydroxanthyliumsalze zu Kondensationen befähigt sind. Sie stellten eine nähere Untersuchung in Aussicht. Diese wurde dann von Borsche und Wunder ausgeführt.[15]) Dabei ver-

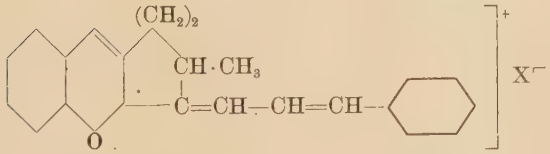
wandten sie ausschließlich das 3-Methyltetrahydroxanthyliumsalz und kondensierten es in essigsaurer Lösung unter Anwendung von Chlorwasserstoff als wasserentziehendem Mittel mit einigen aromatischen Aldehyden. Die wichtigsten Vertreter seien mit ihren subjektiven Farben angegeben.



braungelb



rot

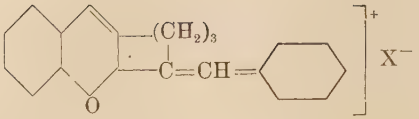


rotstichig violett

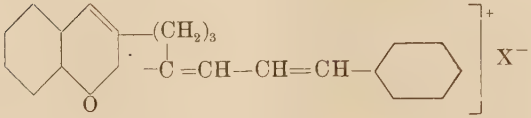
Bei unserer Untersuchung wurden zunächst auch aromatische Aldehyde und zwar Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Phenylpentadienal, Anisaldehyd, Vanillin, p-Dimethylaminobenzaldehyd und p-Diaethylaminobenzaldehyd verwandt.

Durch Kondensation in einem Eisessig/Essigsäureanhydrid-Gemisch oder in Essigsäureanhydrid allein von Tetrahydroxanthyliumsalz mit den vorhin genannten Aldehyden wurden nachfolgend angeführte Farbsalze als Eisenchloriddoppelsalze in Substanz isoliert.

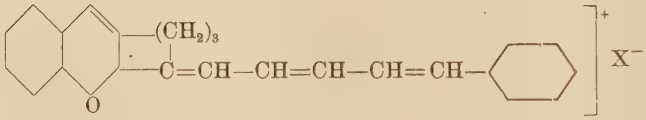
I = Zersetzungspunkt. II = Farbe der kristallinen Substanz. III = Farbe in Methanol.



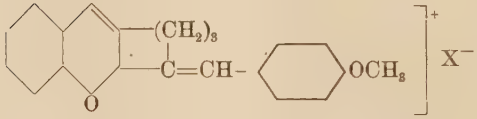
1. 153°
2. braunrot
3. gelb



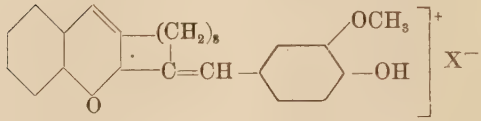
1. 205°
2. dunkelrot
3. violettst. rot



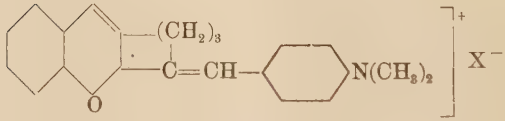
1. 172°
2. dunkelgrün
3. blau



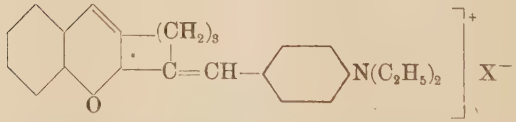
1. 166°
2. grün
3. rot



1. 164°
2. schwarz
3. blauviolett



1. 176°
2. dunkelgrün
3. blau



1. 172°
2. dunkelgrün
3. blau

Diese Produkte sind im Gegensatz zu den entsprechenden der Methylbenzopyryliumreihe direkt aus den Komponenten zu erhalten, ohne daß sich irgendwelche Schwierigkeiten oder Ausbeuteverschlechterung etwa durch störende Nebenreaktionen ergeben. Die Beständigkeit ist eine weit größere und nimmt mit steigender Positivierung

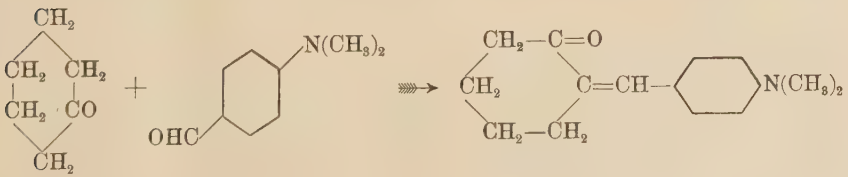
zu. Während das Kondensationsprodukt mit Benzaldehyd noch sehr hydrolysenunecht ist, ist das Produkt mit Dimethylaminobenzaldehyd hydrolysenbeständig. Ferner ist zu bemerken, daß die Bildung dieser Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt und unter selbsttätiger Erwärmung — in den meisten Fällen auf ca. 35° — zu Ende geht. Es genügt also, die Komponenten zusammenzugeben und einige Zeit stehen zu lassen. Dabei verläuft die Reaktion mit den stärker positivierten Aldehyden leichter und schneller. An dieser Stelle sei noch auf die stark bathochrome Wirkung der $-N(CH_3)_2$ bezw. $-N(C_2H_5)_2$-Gruppe hingewiesen.

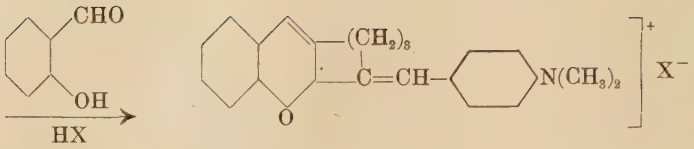
Vergleicht man die subjektiven Farben dieser Substanzen mit denen der Methylbenzopyryliumreihe, so ergibt sich kein wesentlicher Unterschied. Es handelt sich nur um Nuancenunterschiede, die eine leichte hypsochrome Wirkung des angegliederten aliphatischen Ringes andeuten. Es kann aber daraus bis zum Vorliegen genauer Spektraluntersuchungen kein bindender Schluß gezogen werden.

Der Vergleich mit den von Borsche und Wunder mit 3-Methyltetrahydroxanthyliumsalz erhaltenen Produkte zeigt eine völlige Übereinstimmung der Lösungsfarben bei entsprechenden Verbindungen.

In dieser Reihe wird weiterhin an einem Beispiel gezeigt, daß diese Farbsalze auch auf anderem Wege und zwar durch Synthese in umgekehrter Richtung zugänglich sind.

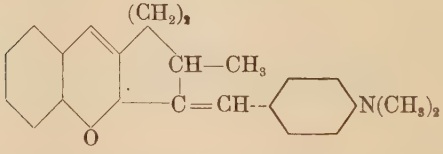
Zu diesem Zweck wird Cyclohexanon und p-Dimethylaminobenzaldehyd nach der Methode von O. Wallasch[16]) für Benzylidencyclohexanon zunächst zu Dimethylaminobenzylidencyclohexanon vereinigt. Dieses Keton wird dann mit Salizylaldehyd in Eisessig unter Einleiten von Chlorwasserstoff bei guter Kühlung kondensiert.



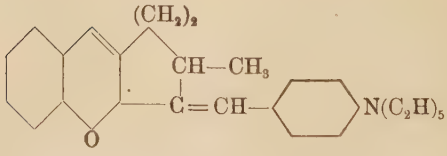


Die auf verschiedenem Wege dargestellten Produkte aus Tetrahydroxanthyliumsalz und p-Dimethylaminobenzaldehyd einerseits und aus Dimethylaminobenzylidencyclohexanon und Salizylaldehyd andererseits erweisen sich als völlig identisch. Es ist demnach anzunehmen, daß die übrigen Aldehydkondensationsprodukte auf diese Weise ebenfalls synthetisiert werden können.

Nun wurden noch einige Kondensationsprodukte aus 3-Methyltetrahydroxanthyliumsalz mit aromatischen Aldehyden hergestellt. Diese Farbsalze sind unter den oben angegebenen Bedingungen leicht zu erhalten.



1. 153°
2. blaugrün
3. blau

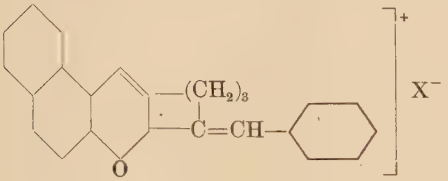


1. 166°
2. grün
3. dunkelblau

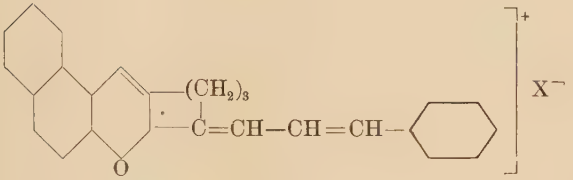
Vergleicht man die Farben dieser Substanzen mit den entsprechenden der Tetrahydroxanthyliumreihe, so ist subjektiv ein Unterschied nicht wahrnehmbar. Ob eine genaue Spektraluntersuchung Unterschiede ergibt, sei dahingestellt. Jedenfalls dürften diese Unterschiede kaum wesentliche sein.

Zum weiteren Ausbau dieses Gebietes wurden auch aus Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 3-Methyltetrahydronaphtoxanthyliumsalz Aldehydkondensationsprodukte dargestellt.

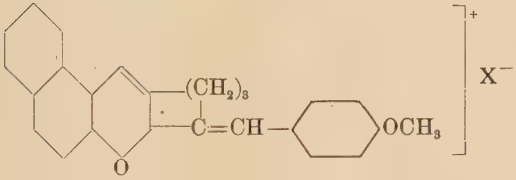
Durch Umsatz von Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz mit Aldehyden wurden folgende Farbsalze erhalten.



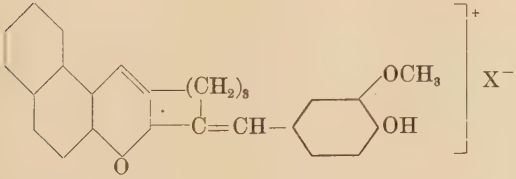
1. 193°
2. grünlich gelb
3. gelbbraun



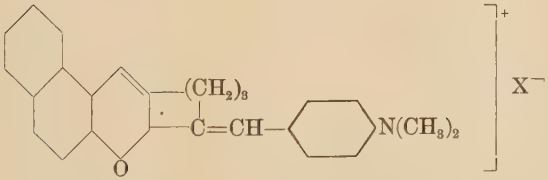
1. 242°
2. dunkelgrün
3. violettstichig rot



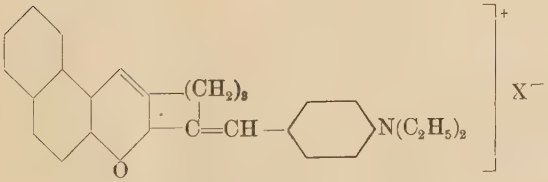
1. 225°
2. grün
3. violettstichig rot



1. ab 190°
2. rotbraun
3. rotstichig violett

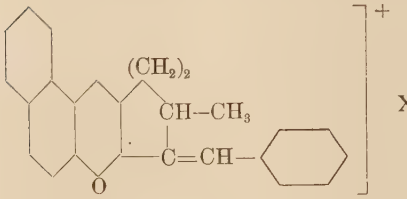


1. 198°
2. grün
3. blaugrün

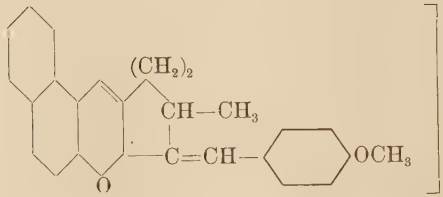


1. 172°
2. grün
3. blaugrün

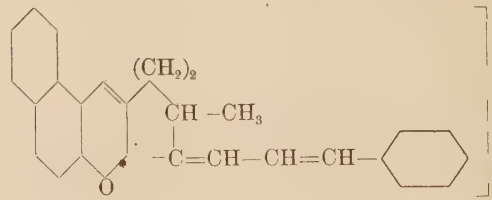
Die nachstehende Zusammenstellung zeigt die aus 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz mit Aldehyden gefaßten Farbsalze.



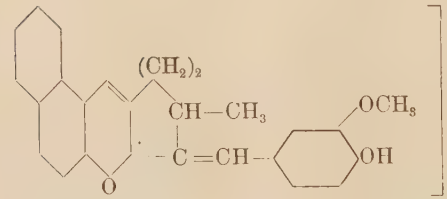
1. 221°
2. braun
3. braunrot



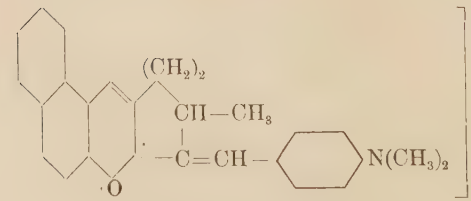
1. 223°
2. braunrot
3. violettstichig rot



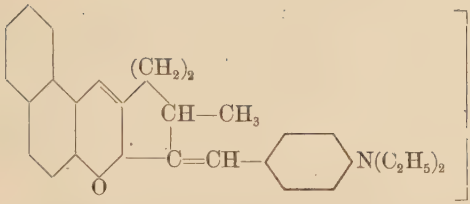
1. 226°
2. grün
3. rotviolett



1. 228°
2. braun
3. rotstichig violett



1. 204°
2. bronceglänzend
3. blaugrün



1. 197°
2. dunkelgrün
3. blaugrün

Diese Verbindungen wurden unter denselben Bedingungen wie die Tetrahydroxanthyliumderivate erhalten. Allerdings setzt die Kondensation nicht selbsttätig ein, sondern es ist dazu eine gewisse Reaktionstemperatur erforderlich, die bei den einzelnen Versuchen verschieden ist und zwischen 40° und 80° liegt.

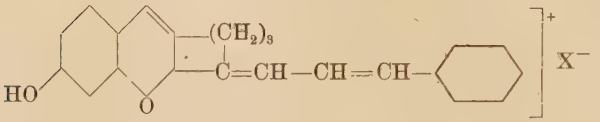
Die Tetrahydronaphtoxanthyliumsalze, deren Kationen stärker elektropositiv sind, sind wesentlich stabiler d. .h. hydrolysenbeständiger als die entsprechenden Tetrahydroxanthyliumsalze. Somit sehen wir, daß die Zunahme der Hydrolysenbeständigkeit die Kondensationsfähigkeit in saurer Lösung herabsetzt.

Im übrigen zeigt sich auch in diesen beiden Reihen von Farbsalzen, daß die Kondensation mit stärker positivierten Aldehyden besser geht und weniger Wärmezufuhr benötigt. Die Hydrolysenbeständigkeit ist bei allen diesen Farbsalzen merklich größer als bei den entsprechenden der Tetrahydroxanthyliumreihe. Die Lösungsfarben sind z. T. erheblich vertieft, dagegen sind sie innerhalb dieser beiden Reihen bei vergleichbaren Substanzen nahezu gleich. Ob die Spektra allerdings verschieden sind, kann noch nicht entschieden werden, da zur Zeit noch genaue Messungen fehlen.

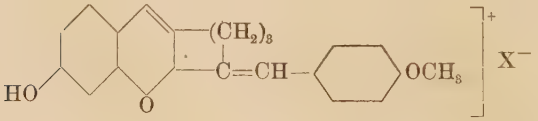
Weiterhin wurde eine Anzahl von Kondensationsprodukten von 6-Oxy-tetrahydroxanthyliumsalz, 5-Methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz und 3-Methyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz dargestellt. Da diese Verbindungen wiederum ausnahmslos unter denselben Bedingungen erhalten wurden wie die vorher beschriebenen, kann von einer eingehenden Erörterung der Arbeitsmethode abgesehen werden. Es sei lediglich hervorgehoben, daß die Kondensation mit 6-Oxy- und 5-Methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz, die, wie oben gesagt, nur in unreiner Form zur Verfügung standen,

ebenso glatt verläuft, und die Reinigung der isolierten Produkte bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Sie konnten alle in kristalliner Form erhalten werden. Es bleibt noch zu erwähnen, daß in diesen Fällen mit Benzaldehyd und Vanillin keine Kondensationsprodukte gefaßt wurden. Es ist anzunehmen, daß die starke Verunreinigung der Tetrahydroxanthyliumsalze dafür verantwortlich zu machen ist.

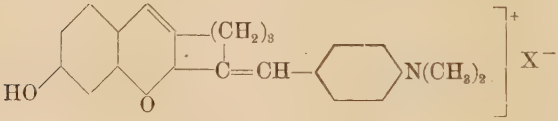
Die folgende Zusammenstellung zeigt die erhaltenen Farbsalze:



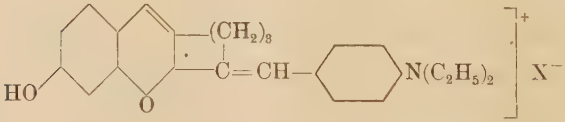
1. 209°
2. braunrot
3. rot



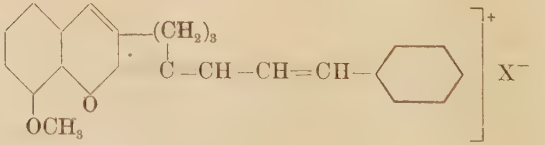
1. 153°
2. blaugrün
3. rot



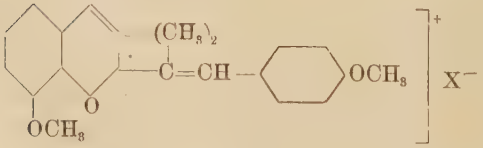
1. 186°
2. grün
3. blau



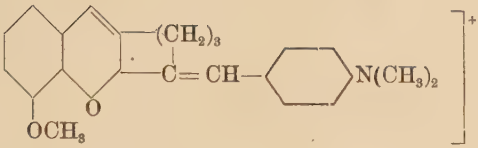
1. 159°
2. grün
3. blau



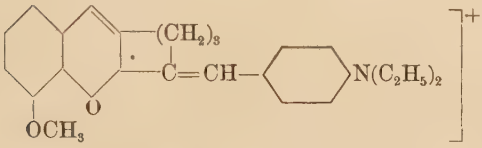
1. 227°
2. dunkelgrün
3. rot



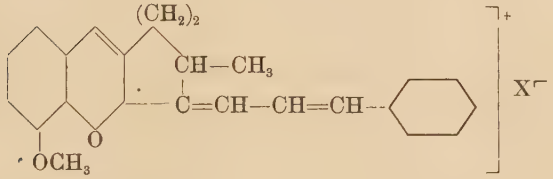
1. 193°
2. grauschwarz
3. rot



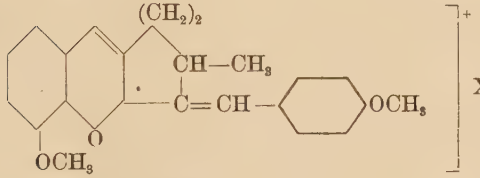
1. 205,5°
2. grün
3. blaugrün



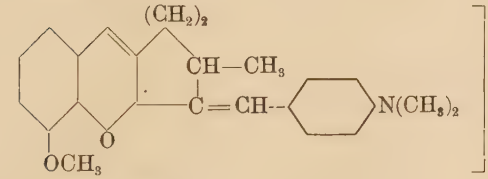
1. 179°
2. grün
3. blaugrün



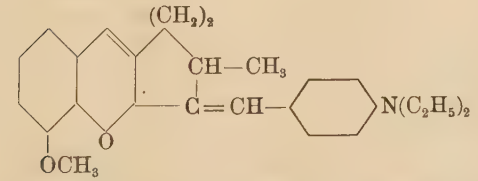
1. 205°
2. orangebraun
3. rot



1. 189,5°
2. braunrot
3. rot



1. 211°
2. grün
3. grünstichig blau

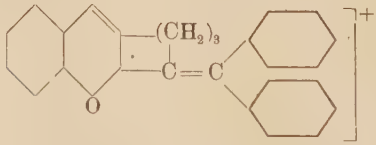


1. 181°
2. grün
3. blaugrün

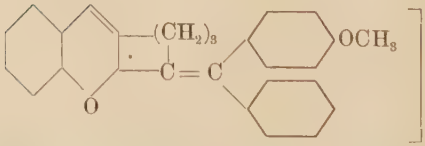
Nun wurde versucht, das Tetrahydroxanthyliumsalz mit aromatischen Ketonen zu kondensieren. Da mit aromatischen Aldehyden, wie bisher gezeigt wurde, Kondensationsprodukte leicht zugänglich sind, konnte man hoffen, daß die Stabilität des Tetrahydroxanthyliumsalzes groß genug sein würde, um unter den energischen Bedin-

gungen, wie sie für die Kondensation mit Ketonen erforderlich sind, nicht zur Zersetzung zu führen. Außerdem wäre damit erneut bewiesen, daß das Methylbenzopyryliumsalz durch Angliederung eines aliphatischen Ringes eine auffallend große Beständigkeit erhält. R. Wizinger und A. Grüne gelang zwar, wie schon vorher erwähnt wurde, auf einem Umweg in der Benzopyryliumreihe entsprechende Farbsalze darzustellen, indem sie von Cumarinchlorid und unsymetrischen Diaryläthylenen ausgingen. Vom Methylbenzopyryliumsalz selbst ausgehend sind Kondensationsprodukte mit Ketonen bisher nicht erhalten worden. Im Gegensatz dazu führten die Versuche mit Tetrahydroxanthyliumsalz tatsächlich zum Erfolg.

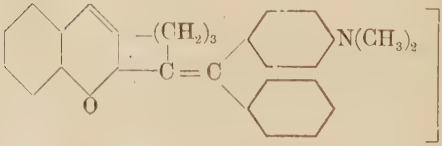
Die Kondensation wird durch Erhitzen des Tetrahydroxanthyliumsalzes mit dem Keton in Phosphoroxychlorid durchgeführt, lediglich an Stelle des Benzophenons, das dann noch nicht kondensiert, wird das Benzophenondichlorid genommen. Nach Beendigung der Kondensation wird das überschüssige Phosphoroxychlorid vorsichtig hydrolysiert und das Farbsalz in einem geeigneten Lösungsmittel (Eisessig oder Wasser) mit 70%iger Überchlorsäure in das leicht zu reinigende und meist gut kristallisierende Perchlorat übergeführt. Nachfolgend angeführte Substanzen wurden in reinem Zustand erhalten.



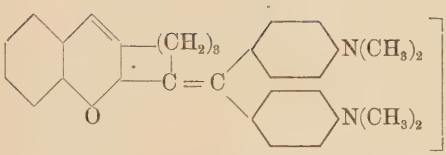
1. 224° — 225°
2. orangegelb
3. orangerot



1. 78°
2. violett
3. violettstich. rot



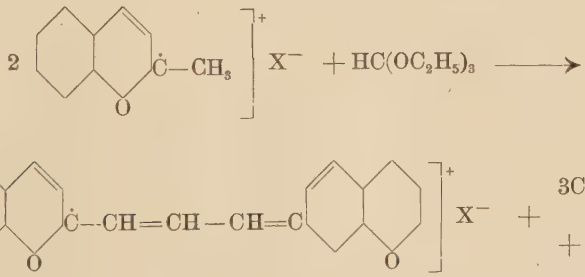
1. 124° — 125°
2. grün
3. grün



1. 214°
2. weinrot
3. blau

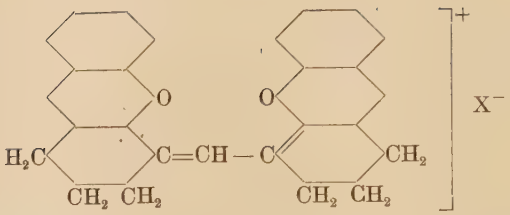
Die Reihe der Farbsalze aus Aldehyden und Ketonen ließe sich leicht noch wesentlich erweitern. Vorversuche zeigten, daß auch mit Anthrazenaldehyd, Pyrenaldehyd und vielen anderen Kondensation glatt erfolgt. Die Versuche mit Ketonen können auch auf die Tetrahydronaphtoxanthyliumsalze ausgedehnt werden.

Durch Kondensation von α-Methylbenzopyryliumsalz mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid hatte O. Riester[17]), wie schon oben kurz erwähnt, das Dibenzopyrylo-2-2'-tricyanin erhalten.

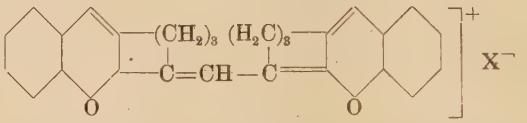


Die Ausbeuten sind allerdings schlecht, da auch hier große Verluste durch Ceracidinbildung entstehen. Außerdem ist die Reinigung recht schwierig, da das Ceracidin dem Produkt hartnäckig anhaftet. Das Tricyanin ist blau.

Es war zu erwarten, daß aus dem Tetrahydroxanthyliumsalz auf analoge Weise der entsprechende Methinfarbstoff sich bilden würde. Man konnte dabei aber hoffen, daß bei der Beständigkeit des Ausgangsmaterials bedeutend bessere Ausbeuten erzielt würden. Die Konstitution des erwarteten Farbstoffs ist folgende:



Dieses Formelbild täuscht auf den ersten Blick ein Monomethin vor. Daher ist es zweckmäßiger, die nachstehende Schreibweise anzuwenden.

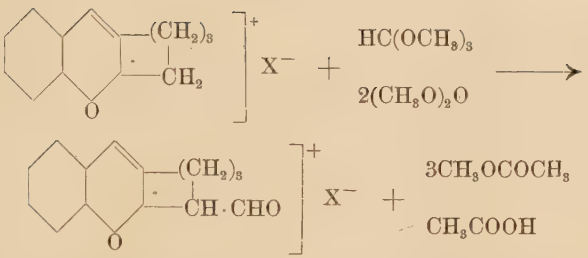


Die Tricyanin-Struktur und die nahe Beziehung zum Dibenzopyrylotricyanin kommt dadurch viel anschaulicher zum Ausdruck. Für das neue Tricyanin war auch eine ähnliche Farbe zu erwarten.

Die Kondensation von Tetrahydroxanthyliumsalz mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid verläuft sehr glatt. Die Reaktion setzt schon bei Zimmertemperatur ein, und das Gemisch erwärmt sich allmählich auf ca. 35°. Sobald diese Temperatur erreicht ist, scheidet sich das entstandene Produkt sofort aus. Nach einer halben Stunde ist der Umsatz völlig beendet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid kann die Substanz leicht gereinigt werden.

Schon die Lösungsfarbe zeigt, daß das entstandene Kondensationsprodukt nicht der erwartete Methinfarbstoff sein kann. Die Lösung ist nämlich nur gelbbraun bei intensiver gelbgrüner Fluoreszenz.

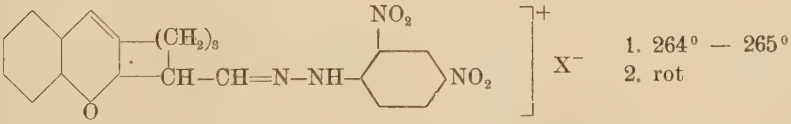
Die Analyse und die nähere chemische Untersuchung ergaben folgende höchst überraschende Tatsache. Es hatte nur ein Molekül Tetrahydroxanthyliumsalz mit Orthoameisensäureester kondensiert unter Bildung des 4-Formyl-tetrahydroxanthyliumsalzes.



Vermutlich verläuft die Bildung des Aldehyds über sein Acetal.

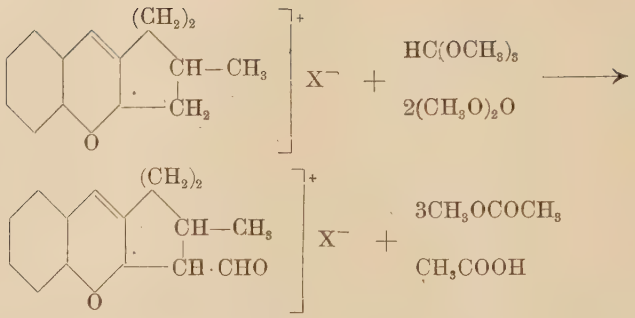
Es ist anzunehmen, daß stets bei der Synthese von Trimethinen primär Aldehyde bzw. deren Acetale entstehen. Es war jedoch bisher noch niemals möglich, die Reaktion bei dieser Zwischenstufe aufzuhalten. Hier gelingt es glatt.

Daß wirklich der Aldehyd vorliegt, ergibt sich nicht nur aus der Analyse, sondern vor allem aus den typischen Aldehydreaktionen. Fuchsinschwefelige Säure wird gerötet, Fehlingsche Lösung wird reduziert und mit Dinitrophenylhydrazin bildet sich ein Hydrazon.



Der Aldehyd ist sehr kondensationsfähig. Vorversuche zeigten, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch Kondensation eintritt mit Stoffen, die eine reaktionsfähige CH_2-Gruppe besitzen, wie Cyanessigester, Phenylmethylpyrazolon, Indandion, Anthron usw. Die entstehenden Verbindungen sind intensiv farbig. Auch mit einseitig positivierten Äthylenen und Methylcarbeniumsalzen erfolgt Umsatz, so daß die Möglichkeit gegeben ist, eine große Zahl neuartiger Methinfarbstoffe herzustellen. Eine Reihe derartiger Farbstoffe wird weiter unten beschrieben.

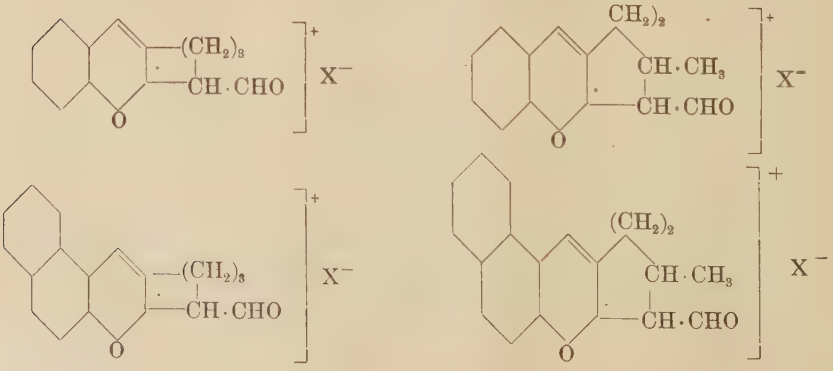
Durch Kondensation von 3-Methyl-tetrahydroxanthyliumsalz mit Orthoameisensäureester in Essigsäureanhydrid konnte der entsprechende Aldehyd gefaßt werden.



Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz bzw. 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz und Orthoameisensäureester kondensieren ebenfalls leicht in Essigsäureanhydrid. Allerdings beginnt die Reaktion nicht selbsttätig bei Zimmertemperatur, sondern sie muß durch Erwärmen auf ca. 40° in Gang gebracht werden. Dann verläuft sie sehr lebhaft unter ziemlich starker Wärmeentwicklung. Sobald die Reaktionsflüssigkeit die Temperatur von 80° erreicht hat, scheidet sich jeweils das Kondensationsprodukt sofort aus. Der Umsatz geht bisweilen so heftig, daß Kühlung erforderlich ist, um Zersetzung zu vermeiden.

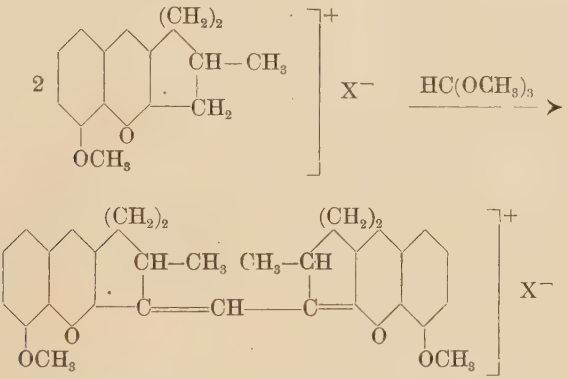
Die nähere Untersuchung ergab, daß auch bei diesen Kondensationen nur jeweils ein Mol Naphtoxanthyliumsalz mit einem Mol Orthoameisensäureester reagiert hatte unter Bildung von 4-Formyltetrahydronaphtoxanthyliumsalz bzw. 3-Methyl-4-formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz.

Es sind somit bisher folgende vier Aldehyde erhalten worden:



Mit 6-Oxy- bzw. 5-Methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz, die nur in unreiner Form zur Verfügung standen, und Orthoameisensäureester wurden keine Kondensationsprodukte gefaßt.

Dagegen gelang es, aus 3-Methyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz und Orthoameisensäureester ein reines Kondensationsprodukt zu isolieren. Dieses war aber nicht der Aldehyd, sondern der symetrische Trimethinfarbstoff.



Es hat also gleich Kondensation im Verhältnis zwei zu eins stattgefunden. Ob es nicht möglich ist, auch in diesem Falle die Reaktion beim Zwischenprodukt, d. h. beim 3-Methyl-4-formyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz aufzuhalten, muß eine eingehendere Untersuchung lehren. Überhaupt ist der Weg gewiesen, die Reaktion noch auf zahlreiche verwandte Systeme auszudehnen. Die Ausarbeitung des Gebietes würde aber den Rahmen der vorliegenden Untersuchung überschreiten.

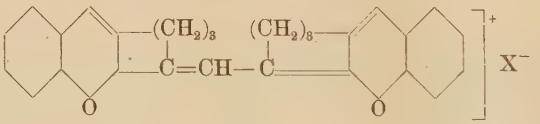
Umgekehrt dürfte es gelingen, bei Anwendung geeigneter Molverhältnisse, Änderung der Lösungsmittelmenge und eventuell der Temperatur auch aus den anderen Pyryliumsalzen in einem Ansatz sofort zu den Trimethinen zu gelangen.

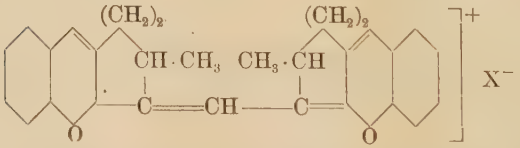
Dafür spricht z. B. die Tatsache, daß aus der Mutterlauge des 4-Formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalzes auch der Methinfarbstoff isoliert werden konnte.

Die Mutterlauge wurde zu diesem Zweck noch ca. 25 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Die grüne Farbe der Reaktionsflüssigkeit deutete schon auf die Kondensation im Verhältnis zwei zu eins hin. Nach Zusatz der dreifachen Menge Eisessig kristallisierte nach längerem Stehen tatsächlich der symetrische Methinfarbstoff aus.

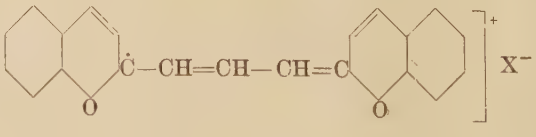
Durch die Isolierung der Aldehyde ist, wie bereits oben angedeutet, eine ungewöhnlich große Variationsmöglichkeit bei der Synthese von Trimethinen gegeben. Zunächst kann ein Aldehyd mit dem ihm selbst zugrunde liegenden Pyryliumsalz kondensiert werden. Man erhält dann den symetrischen Trimethinfarbstoff. Dann aber kann ein Aldehyd mit jedem kondensationsfähigen Methylcarbeniumsalz oder einseitig positivierten Äthylen zur Reaktion gebracht werden. Dabei entstehen unsymetrische Trimethine.

Der Aldehyd aus Tetrahydroxanthyliumsalz kondensiert in Essigsäureanhydrid glatt mit dem Tetrahydroxanthyliumsalz, desgleichen der Aldehyd aus 3-Methyl-tetrahydroxanthyliumsalz mit 3-Methyl-tetrahydroxanthyliumsalz. Den erhaltenen Produkten kommt folgende Konstitution zu:





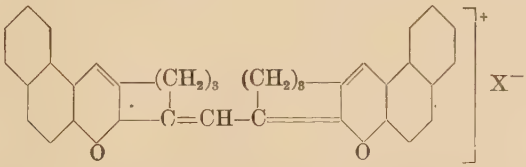
Beide Trimethine haben grüne Lösungsfarbe. Sie sind gegen hydrolysierende Agenzien und gegen Hitze deutlich beständiger als der Trimethinfarbstoff aus Methylbenzopyryliumsalz.



Dieser läßt sich wegen seiner Temperaturempfindlichkeit nur schwierig umkristallisieren, während die neuen Trimethine aus Essigsäureanhydrid ohne besondere Vorsichtsmaßregel rein erhalten werden können.

Besonders bemerkenswert ist aber folgende Tatsache. Erhitzt man den Aldehyd aus Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz mit Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz in Essigsäureanhydrid zum Sieden, so findet k e i n e Kondensation zum Trimethinfarbstoff statt. Der Trimethinfarbstoff bildet sich aber, wie soeben geschildert, neben dem Aldehyd beim Erhitzen des Tetrahydronaphtoxanthyliumsalzes mit Orthoameisensäureester. Dieser eigenartige Befund ist wohl so zu deuten, daß das mit Orthoameisensäureester zunächst entstehende Acetal des Aldehyds unter diesen Versuchsbedingungen noch mit Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz zu kondensieren vermag, nicht aber der freie Aldehyd.

Der Trimethinfarbstoff



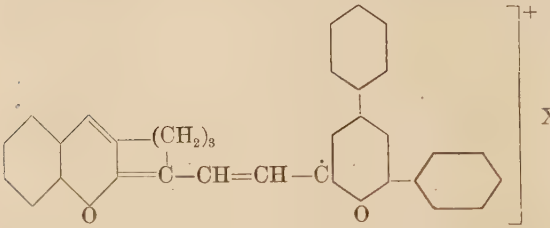
bildet gelbgrüne Kristalle, löst sich in Methanol mit grüner Farbe und zersetzt sich bei 190°.

Vorversuche zeigten, daß der Aldehyd aber noch glatt mit Tetrahydroxanthyliumsalz und 3-Methyl-tetrahydroxanthyliumsalz kondensiert.

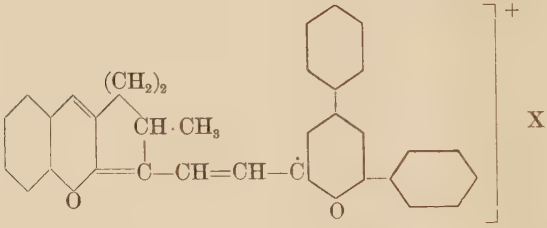
Noch weiter herabgesetzt ist die Kondensationsfähigkeit beim Aldehyd aus 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz. Dieser Aldehyd ist in siedendem Essigsäureanhydrid weder mit dem ihm zugrunde liegenden Pyryliumsalz noch mit Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz, 3-Methyl-tetrahydroxanthyliumsalz oder mit Tetrahydroxanthyliumsalz in Reaktion zu bringen. Ob es sich hier um sterische Hinderung oder um Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit durch induktive Wirkung handelt, ist noch unentschieden. Dagegen

kondensieren sämtliche vier Aldehyde mit Methylcarbeniumsalzen der verschiedensten Art noch gut.

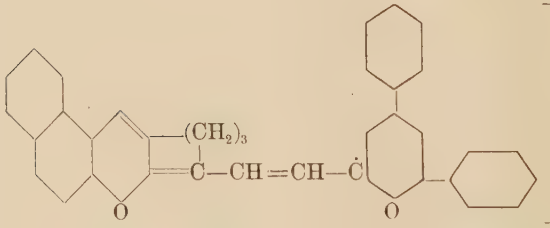
Der Umsatz mit 2-Methyl-4-6-diphenyl-pyryliumsulfoacetat in Essigsäureanhydrid geht sehr leicht. Er ist schon nach einigen Minuten beendet. Beim Abkühlen fallen die Farbsalze als Eisenchloriddoppelsalze aus. Diese können durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid ohne Schwierigkeit gereinigt werden. Die isolierten Farbsalze seien in einer Übersicht zusammengestellt:



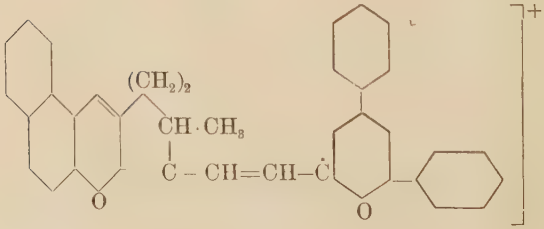
1. 198°
2. rotviolett
3. grün



1. 196°
2. dunkelblau
3. grün

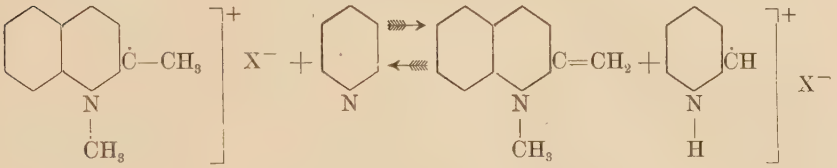


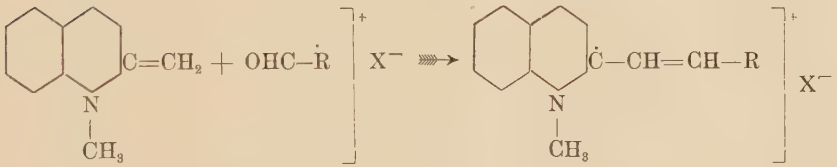
1. 236°
2. grün
3. grün

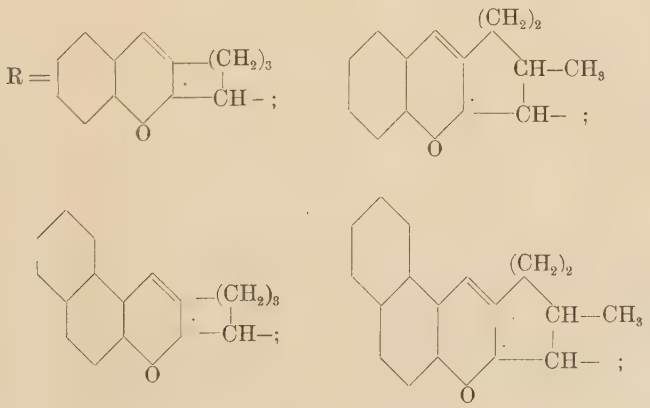


1. 208°
2. grün
3. grün

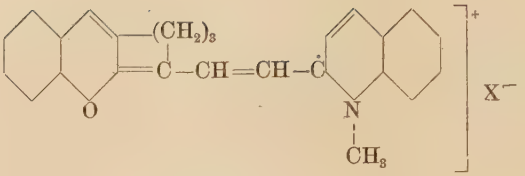
Mit N-Methyl-chinaldinmethylsulfat erhält man ebenfalls in guter Ausbeute die entsprechenden unsymetrischen Methine. Während es in saurer oder neutraler Lösung nicht gelingt, diese Farbstoffe zu gewinnen, kommt man bei Anwendung eines Gemisches von 8 Teilen Essigsäureanhydrid und 5 Teilen Pyridin zum Erfolg. Daraus könnte man schließen, daß nicht das N-Methyl-chinaldiniumsalz selbst die Kondensation eingeht, sondern dessen Säureabspaltungsprodukt das N-Methyl-methylen-dihydrochinolin. Der Reaktionsverlauf wäre dann wie folgt allgemein zu formulieren:



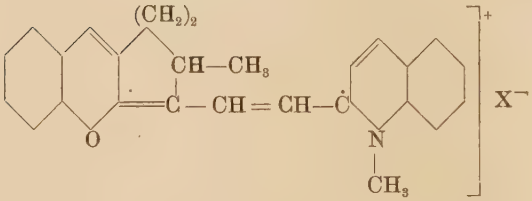




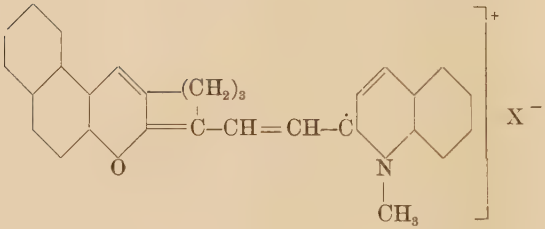
Nachstehende Farbstoffe wurden in Substanz isoliert:



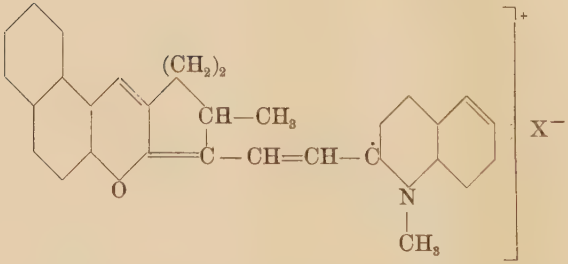
1. 223°
2. grün
3. violett



1. 231°
2. grün
3. violett

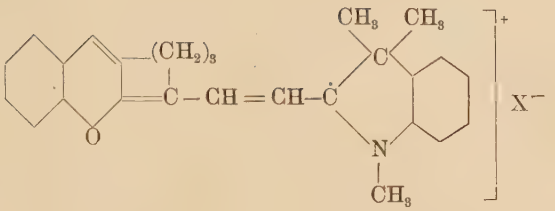


1. 225°
2. grün
3. blau

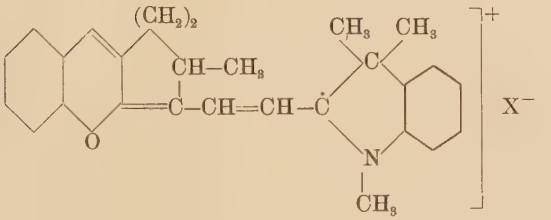


1. 228°
2. grün
3. blau

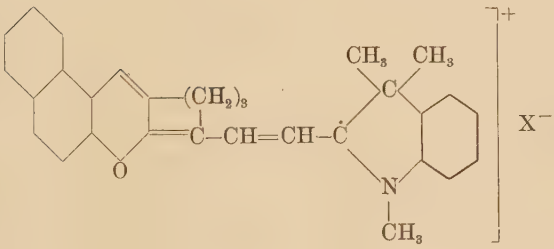
Durch Umsatz mit Fischerbase wurde eine weitere Reihe unsymetrischer Methine synthetisiert. Diese Farbstoffe wurden durch Erhitzen von Fischerbase mit dem Aldehyd in Äthanol erhalten. Die isolierten Produkte seien in nachstehender Übersicht zusammengefaßt:



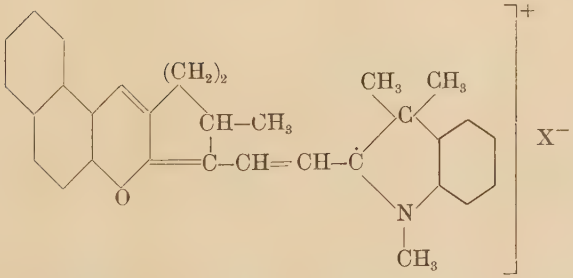
1. 229°
2. grün
3. violett



1. 212°
2. grün
3. blau



1. 215°
2. dunkelblau
3. blau



1. 224,5°
2. braun
3. blau

Vorversuche mit anderen Methylcarbeniumsalzen, wie Lepidinjodmethylat, Benzthiazoljodäthylat u. a. m. ergaben, daß noch zahlreiche andere Vertreter leicht zu erhalten sind. Der weitere Ausbau des Gebietes ist geplant.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien.

Tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat. [18])

In ein Gemisch von 20 ccm Salizylaldehyd, 40 ccm Cyclohexanon und 60 ccm Eisessig wird unter Eiskühlung bis zur Sättigung HCl eingeleitet. Nach 12stündigem Stehen wird die breiige Flüssigkeit in 200 ccm konz.HCl eingegossen und 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Man läßt auf etwa 50° abkühlen und filtriert von reichlich vorhandenem Harz ab. Die rote Lösung wird mit etwas Eisenchlorid-Salzsäure versetzt, um die dunklen Verunreinigungen zu entfernen, filtriert, und dann das Tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat mit einem Überschuß an Eisenchlorid-Salzsäure als hellrotes Pulver gefällt. Man kristallisiert aus Eisessig + 10% mit HCl gesättigtem Eisessig um und erhält so gelbbraune Kristalle. F. = 116°. Löslich in Alkohol und Eisessig. Sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid. Mit Wasser tritt sofort Hydrolyse ein zum farblosen Pyranol. Unlöslich in Äther und Benzol. Ausbeuten wechselnd, in der Regel aus obigem Ansatz rund 15 g Reinprodukt.

3-Methyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat. [19])

In ein Gemisch von 20 ccm Salizylaldehyd, 45 ccm 3-Methylcyclohexanon und 60 ccm Eisessig wird unter guter Kühlung bis zur Sättigung HCl eingeleitet. Die Lösung nimmt dabei eine tiefrote Farbe an. Nach 12stündigem Stehen wird die breiige Flüssigkeit in 200 ccm Salzsäure 1 zu 2 eingegossen und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Man kühlt auf 50° ab und filtriert von ausgeschiedenem Harz ab. Die schmutzig rote Flüssigkeit wird nun langsam mit Eisenchlorid-Salzsäure versetzt. Zunächst fällt weiter Harz aus. Es wird solange Eisenchlorid-Salzsäure zugegeben, bis eine gelbbraune Fällung beginnt. Man filtriert von jetzt reichlich ausgeschiedenem Harz ab und fällt das 3-Methyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloro-

ferriat mit einem Überschuß von Eisenchlorid-Salzsäure als gelbbraunes Pulver. Durch Umkristallisieren aus Eisessig + 10% mit HCl gesättigtem Eisessig erhält man gelbbraune Kristalle. F. = 114°. Löslich in Äthanol und Eisessig. Leicht löslich in Essigsäureanhydrid. Mit Wasser tritt sofort Hydrolyse zum farblosen Pyranol ein. Unlöslich in Äther und Benzol. Die Substanz ist vielfach durch ein Zersetzungsprodukt grün gefärbt.

2-Oxynaphtalin-1-aldehyd. [20])

100 g β-Naphtol werden in 200 g Formamid (6-facher Überschuß) durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Der etwa 50-60° warmen Lösung setzt man unter Umrühren portionsweise zunächst 75 g fein gepulvertes $AlCl_3$ zu und zwar so, daß die Temperatur 70—80° nicht übersteigt. Das Gemisch verwandelt sich allmählich in eine dicke, braungrüne Masse, die dem Rührer starken Widerstand entgegensetzt. Es werden nun noch 50 g Formamid und dann weitere 25 g $AlCl_3$ hinzugefügt. Auf dem Drahtnetz wird die langsam intensiv grün werdende Masse gut durchgerührt, wobei die Temperatur 130° nicht übersteigen darf. Nach zwei Stunden wird mit Wasser angerührt, abgenutscht und getrocknet. Die grüne Komplexverbindung wird in Eisessig zerlegt. Der Aldehyd geht mit gelber Farbe in Lösung. Das Aluminiumacetat scheidet sich beim Erkalten aus und wird abfiltriert. Der Aldehyd wird durch Zusatz von Wasser (3—4 Liter) gefällt. Nach dem Trocknen wird sowohl das Rohprodukt wie das Aluminiumacetat mit Benzin extrahiert. Der aus der Benzinlösung gewonnene Aldehyd wird aus Methanol umkristallisiert. F. = 81°. Blaßgelbe Kristalle. Löslich in Äther, Benzol und Eisessig. Unlöslich in Wasser.

Oxy-naphtylidencyclohexanon. [21])

Das Keton kann nach der Vorschrift von O. D. Harries für Salizylidenaceton durch Kondensation von β-Oxy-naphtaldehyd mit Cyclohexanon in verdünnter Natronlauge leicht erhalten werden. Die Kondensationsdauer war etwas länger bemessen, nämlich 15 Tage statt 3 Tage. Geringe Mengen β-Oxy-naphtaldehyd, die dann

noch nicht reagiert haben, werden abfiltriert, und das Produkt wird danach mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Es darf in nur geringem Säureüberschuß gearbeitet werden, da andernfalls leicht eine Rotfärbung eintritt. Zur Reinigung wird das Produkt zweimal aus Methanol umkristallisiert. Es bildet blaßgelbe, körnige Kristalle, die bei 67° schmelzen.

Tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

Arbeitet man entsprechend der Vorschrift von Decker und v. Fellenberg (Ann. 356 S. 299) zur Darstellung von Methylbenzopyryliumsalz, in dem man Oxynaphtylidencyclohexanon mit konz. Salzsäure kocht, so wird hauptsächlich ein blaßroter Farbstoff gebildet, und beim fraktionierten Fällen mit Eisenchlorid-Salzsäure erhält man zunächst in großen Mengen dunkelfarbige Substanzen und erst ganz zum Schluß geringe Mengen des gesuchten Körpers. Wendet man die von Borsche und Geyer (Ann. 393 S. 40) angegebene Darstellungsweise für Tetrahydoxanthyliumtetrachloroferriat in analoger Weise zur Herstellung von Tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat an, so sind die Ausbeuten zwar besser, aber immer noch unbefriedigend. Es entsteht dabei nämlich in der Hauptsache ein Kondensationsprodukt 2 zu 1, d. h. es kondensieren 2 Mol Oxynaphtaldehyd mit 1 Mol Cyclohexanon. Dieser Körper, das Trimethylenspirodinaphtopyran, ist von W. Dilthey auf ähnliche Weise dargestellt worden (Ber. 61 [1] S. 966). Es wurde deshalb versucht, durch Änderung der angewandten Molverhältnisse eine Beeinflussung der Reaktion im Sinne der Kondensation 1 zu 1 zu erreichen. Es wurde gefunden, daß bei der Verwendung von Cyclohexanon und Oxynaphtaldehyd im Verhältnis 5 zu 2 die Ausbeuten an gesuchtem Tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat nahezu 50% ansteigen. Cyclohexanon in größerem Überschuß anzuwenden, empfiehlt sich nicht.

In eine Mischung von 35 g Oxynaphtaldehyd (1/5 Mol), 50 g Cyclohexanon (1/2 Mol) und 60 ccm Eisessig wird unter guter Eiskühlung bis zur Sättigung HCl eingeleitet. Die Lösung nimmt dabei eine intensiv rote Farbe an. Nach 12- bis 15stündigem Stehen wird

zunächst das ausgeschiedene Trimethylenspirodinaphtopyran abfiltriert. Dann wird in 200 ccm Salzsäure 1 zu 2 eingegossen und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Man läßt auf etwa 50° abkühlen und trennt das ausgeschiedene Harz ab. Mit Eisenchlorid-Salzsäure wird fraktioniert gefällt und jeweils von ausgeschiedenem Harz abgetrennt. Zum Schluß fällt das gesuchte Produkt schon in ziemlich reiner Form aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig + 10% mit HCl gesättigtem Eisessig erhält man die Substanz in Form von kleinen, orangeroten Kristallen, die bei 151° schmelzen. Löslich in Äthanol und Eisessig, sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid. Unlöslich in Äther und Benzol.

23,38 mg Subst.	40,33 mg CO_2	7,30 mg H_2O	4,02 mg Fe_2O_3
$C_{17}H_{15}OCl_4Fe$	ber. 47,14% C	3,49% H	12,90% Fe
	gef. 47,05% C	3,49% H	13,18% Fe

3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

In eine Mischung von 35 g Oxynaphtaldehyd, 55 g 3-Methylcyclohexanon und 60 ccm Eisessig wird unter Eiskühlung bis zur Sättigung HCl eingeleitet. Die Lösung färbt sich dabei intensiv rot. Nach 15stündigem Stehen wird in 200 ccm Salzsäure 1 zu 2 eingegossen und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Man läßt auf etwa 50° abkühlen und filtriert von ausgeschiedenem Harz ab. Die Bildung eines Spirodinaphtopyranderivates wurde hier nicht beobachtet. Beim fraktionierten Fällen mit Eisenchlorid-Salzsäure erhält man zunächst reichliche Mengen Harz. Erst ganz zum Schluß fällt der gewünschte Körper aus. Durch Umkristallisieren aus Eisessig + 10% mit HCl gesättigtem Eisessig erhält man die Substanz in Form von erdfarben braunen Kristallen, die bei 146° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Äthanol und Eisessig, sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid. Unlöslich in Äther und Benzol.

20,61 mg Subst.	36,54 mg CO_2	7,41 mg H_2O	3,76 mg Fe_2O_3
$C_{18}H_{17}OCl_4Fe$	ber. 48,34% C	3,83% H	12,49% Fe
	gef. 48,29% C	4,02% H	12,57% Fe

6-Oxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

In eine Mischung von 25 g Resorzylaldehyd, 50 g Cyclohexanon und 60 ccm Eisessig wird unter Eiskühlung bis zur Sättigung HCl eingeleitet. Die Lösung färbt sich dabei intensiv dunkelrot. Nach 12stündigem Stehen wird in 200 ccm Salzsäure 1 zu 2 eingegossen und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Man läßt auf etwa 50° abkühlen und filtriert von ausgeschiedenem Harz ab. Bei fraktioniertem Fällen mit Eisenchlorid-Salzsäure, wobei jeweils von ausgeschiedenem Harz abfiltriert wird, wurde auch ganz zum Schluß nur ein sehr verharztes Produkt erhalten, das bisher nicht gereinigt werden konnte. Jedoch zeigen die mit dem unreinen Produkt dargestellten Kondensationsprodukte, daß der gewünschte Körper in ausreichendem Maße vorliegt. Löslich in Äthanol und Eisessig. Sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid. Unlöslich in Äther und Benzol.

5-Methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

In ein Gemisch von 25 g Orthovanillin, 50 g Cyclohexanon und 60 ccm Eisessig wird unter guter Kühlung bis zur Sättigung HCl eingeleitet. Die Lösung nimmt dabei eine violettrote Farbe an. Nach 15 stündigem Stehen wird die breiige Flüssigkeit in 200 ccm Salzsäure 1 zu 2 eingegossen und 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Man läßt auf 50—40° abkühlen und filtriert von ausgeschiedenem Harz ab. Beim fraktionierten Fällen mit Eisenchlorid-Salzsäure begegnet man ähnlichen Schwierigkeiten wie bei der Darstellung des 6-Oxytetrahydroxanthyliumsalzes. Man erhält auch hier nur ein stark verharztes Produkt, dessen Reinigung bisher nicht gelang. Jedoch zeigen die erhaltenen Kondensationsprodukte, daß der gesuchte Körper in ausreichendem Maße im Rohprodukt vorhanden ist.

5-Methyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

In einer Mischung von 25 g Orthovanillin, 55 g 3-Methylcyclohexanon und 60 ccm Eisessig wird unter Eiskühlung bis zur Sättigung HCl eingeleitet. Die Lösung nimmt dabei eine violettrote Farbe an. Nach 15stündigem Stehen wird die breiige Flüssigkeit in

200 ccm Salzsäure 1 zu 2 eingegossen und etwa 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Man läßt auf 50° abkühlen und filtriert von ausgeschiedenem Harz ab. Bei fraktionierter Fällung mit Eisenchlorid-Salzsäure fallen zunächst weitere Mengen Harz aus, die immer sofort abfiltriert werden. Erst ganz zum Schluß erhält man wenig des gesuchten Produktes in Form eines braunroten Pulvers. Durch Umkristallisieren aus Eisessig + 10% mit HCl gesättigtem Eisessig erhält man orangerote Kristalle, die bei 124° unter völliger Zersetzung schmelzen. Löslich in Äthanol und Eisessig. Leicht löslich in Essigsäureanhydrid. Unlöslich in Benzol und Äther. Ausbeute 6 g.

20,26 mg Subst.	31,18 mg CO_2	7,52 mg H_2O	3,86 mg Fe_2O_3
$C_{15}H_{17}O_2Cl_4Fe$	ber. 42,17% C	4,01% H	13,08% Fe
	gef. 41,98% C	4,15% H	13,32% Fe

N-Methyl-chinaldinmethylsulfat. [22])

Zu einer Lösung von 30 g frisch destilliertem Dimethylsulfat in der vier- bis fünffachen Menge wasserfreien Benzols wird ein Gemisch von 30 g Chinaldin und 120 ccm Benzol gegeben. Das N-Methyl-chinaldinmethylsulfat fällt nach kurzer Zeit aus. Es läßt sich aus Methanol + Äther leicht umkristallisieren. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ. Weiße Kristalle. F. = 155—156°. Löslich in Wasser, Methanol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Äther.

2-Methyl-4-6-di-phenyl-pyryliumsulfoacetat. [23])

100 ccm Essigsäureanhydrid werden zu 30 ccm konz. Schwefelsäure gegossen, und zwar so, daß die Temperatur nicht über 70° steigt. Man erhitzt diese Mischung solange auf dem Wasserbad (bei 75—80°), bis mittels $BaCl^2$ keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden kann. Nach 4—5 Stunden ist dies meist der Fall. Man läßt erkalten, gibt dann noch 10—20 ccm Essigsäureanhydrid zu und gleich anschließend 30 ccm Acetophenon. Es wird 24 Stunden ohne Unterbrechung auf 45—50° erwärmt. Nach dem Erkalten versetzt man mit 180 ccm Äthanol. Nach 2—3 Stunden fällt eine gelbe

Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol in Form von gelben Nadeln erhalten wird. F. = 204°. Ausbeute ca. 65%.

Trimethyl-methylen-indolenin (Fischerbase).

Trimethyl-methylen-indolenin (Fischerbase) wurde mir in liebenswürdiger Weise von der I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, zur Verfügung gestellt. Das technische Produkt ist eine meist rot gefärbte Flüssigkeit. Es wird durch zweimalige Vakuum-Destillation, Sdp. 120°/14 mm, völlig gereinigt. Wird an der Luft rasch wieder rot.

Farbstoffe.

4-Benzal-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

1,9 g (1/200 Mol) Tetrahydroxanthyliumsalz werden in einer Mischung von 25 ccm Eisessig und 7 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Dazu gibt man 0,6 g frisch destillierten Benzaldehyd. Nach kurzer Zeit hat sich die Lösung unter Selbsterwärmen intensiv gelbbraun gefärbt. Man läßt mehrere Tage zur Kristallisation stehen. Nach 5—6 Tagen hat sich eine grobe, dunkle Kristallkruste abgesetzt. Umkristallisiert wird aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig. Dabei darf nur ganz kurz erhitzt werden, weil sonst die Substanz leicht verharzt. Man erhält dunkle, braunrote Nadeln, die bei 148° zu sintern beginnen und bei 153° unter völliger Zersetzung schmelzen. Löslich in Methanol, Eisessig, Aceton, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Unlöslich in Äther und Benzol.

4-Cinnamyliden-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

Die Lösung von 1,9 g (1/200 Mol) Tetrahydroxanthyliumsalz in 10 ccm Essigsäureanhydrid wird mit 20 ccm Eisessig verdünnt. Zu der kalten Lösung gibt man 0,8 g frisch destillierten Zimtaldehyd. Es tritt schon nach kurzer Zeit Rotviolettfärbung unter leichtem Selbsterwärmen ein. Nach 2—3stündigem Stehen beginnt die Ausscheidung von dunkelroten Kristallen. Man läßt 2 Tage stehen, saugt die Kristalle ab und trocknet. Umkristallisiert aus Eisessig

+ 10% mit HCl gesättigtem Eisessig liegt der Schmelzpunkt bei 205°. Ab 190° tritt bereits eine geringe Sinterung ein. Löslich in Methanol und wasserfreier Ameisensäure violettstichig rot, in Eisessig, Essigsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure und heißem Wasser rot. Unlöslich in Äther und Benzol.

4-Phenylpentadienyliden-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

Die Lösung von 1,9 g (1/200 Mol) Tetrahydroxanthyliumsalz in 20 ccm Essigsäureanhydrid wird mit 10 ccm Eisessig verdünnt. Man versetzt mit 0,8 g Phenylpentadienal und erwärmt etwa 5 Minuten auf 50°. Dabei nimmt die Lösung eine blaue Farbe an. Man läßt sie erkalten und zur Kristallisation stehen. Nach zwei Tagen filtriert man das schon größtenteils kristalline Rohprodukt ab, wäscht mit wenig Äther und trocknet. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man die Substanz in Form von grünen, verfilzten Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz, die sich unter geringer vorheriger Verfärbung bei 226° zersetzen. Löslich in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Wasser violettstichig blau bis blau. In konz. Schwefelsäure geht die Farbe allmählich nach weinrot zurück. Unlöslich in Benzol und Äther.

21,53 mg Subst.	43,37 mg CO_2	8,14 mg H_2O	3,30 mg Fe_2O_3
$C_{24}H_{21}OCl_4Fe$	ber. 55,08% C	4,04% H	10,68% Fe
	gef. 54,94% C	4,22% H	10,72% Fe

4-Anisal-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

1,9 g (1/200 Mol) Tetrahydroxanthyliumsalz werden in einem Gemisch von 25 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid kalt gelöst. Zu der filtrierten Lösung gibt man 0,8 g frisch destillierten Anisaldehyd. Nach wenigen Minuten ist die Lösung tief dunkelrot und beginnt sich zu erwärmen, Zeichen der sofort einsetzenden Reaktion. Die Temperatur der Lösung steigt auf etwa 35° an. Nach drei Tagen werden die reichlich abgeschiedenen Kristalle filtriert und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig liegt der Schmelzpunkt bei 166°. Grüne Kristalle mit metallisch goldenem Oberflächenglanz. Löslich in Me-

thanol, Eisessig, Aceton, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Unlöslich in Äther und Benzol.

20,60 mg Subst.	38,04 mg CO_2	7,31 mg H_2O	3,23 mg Fe_2O_3
$C_{21}H_{19}O_2Cl_4Fe$	ber. 50,32% C	3,87% H	11,15% Fe
	gef. 50,36% C	3,97% H	10,97% Fe

4-3'Methoxy-4'oxy-benzyliden-tetrahydroxanthyliumperchlorat.

3,8 g Tetrahydroxanthyliumsalz und 1,5 g Vanillin werden in einer Mischung von 25 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäureanhydrid ca. 2 Stunden am Steigrohr auf dem Wasserbad erhitzt. Man läßt auf etwa 50° abkühlen und fällt mit 70%iger Überchlorsäure. Die Farbe der Lösung ist tief violett. Die Lösung bleibt einen Tag zur Kristallisation stehen. Dann filtriert man die schwarzen Kristalle ab und trocknet. Durch Umlösen in wasserfreier Ameisensäure und Ausfällen mit Äther wird das Produkt gereinigt. Nach mehrmaliger Ausführung dieser Operation liegt der Schmelzpunkt bei 164°. Schwarzes Kristallpulver. Löslich in Essigsäureanhydrid violettstichig rot, in Eisessig und Ameisensäure violett, in Methanol und Aceton blau-violett. Wenig löslich in Wasser. Aus der violettstichig roten wässerigen Lösung läßt sich mit Benzol das Säureabspaltungsprodukt, das entsprechende Cyanon, entziehen. Dieses löst sich in Benzol violettstichig rot, in Pyridin rotviolett, in wässerigem Pyridin reinblau.

4-4'Dimethylamino-benzal-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

1). Aus Tetrahydroxanthyliumsalz und p-Dimethylaminobenzaldehyd.

1,9 g Tetrahydroxanthyliumsalz werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung mit 20 ccm Eisessig verdünnt. Zu der kalten Lösung gibt man 0,8 g fein pulverisierten p-Dimethylaminobenzaldehyd. Die Lösung färbt sich sofort intensiv grün. Schon nach drei Minuten hat sich ein dicker, grüner Kristallbrei gebildet. Man läßt über Nacht stehen, filtriert und trocknet. Das Produkt ist in Wasser sehr leicht mit kornblumenblauer Farbe löslich. Zur Reinigung wurde es mehrmals in Wasser gelöst und durch Einleiten von

Chlorwasserstoff wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 176°. Dunkelgrünes Kristallpulver. Löslich in Methanol, Eisessig, Aceton, Essigsäureanhydrid und Wasser mit blauer Farbe. (Ablauf grünstichig.)Die Lösung in konz. Ameisensäure ist grünstichig gelb, diejenige in konz. Schwefelsäure reingelb.

2). Aus Dimethylaminobenzal-cyclohexanon und Salizylaldehyd.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Cyclohexanon und p-Dimethylaminobenzaldehyd bringt man mit der erforderlichen Menge einer konz. Auflösung von Natriumaethylat zusammen. Die Kondensation beginnt sofort und ist nach 45 Minuten beendet. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt, nach kurzem Stehen filtriert und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Äther oder Methanol erhält man leicht gelb gefärbte kleine Kristalle die bei 68° schmelzen. Die Lösung in Äther und Aceton ist gelb, in Eisessig, Methanol und Essigsäureanhydrid orange.

2,3 g Dimethylaminobenzalcyclohexanon und 1,25 g Salizylaldehyd und 1 g wasserfreies Eisenchlorid werden in 25 ccm Eisessig gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 12-stündigem Stehen fällt man das Kondensationsprodukt mit Wasser aus. Man gibt soviel Wasser zu, bis eine Blaufärbung sich andeutet. Man filtriert ab, löst das Rohprodukt in Wasser und fällt durch Einleiten von Chlorwasserstoff erneut aus. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man das reine Produkt, das bei 176° schmilzt.

21,93 mg Subst.	41,21 mg CO_2	8,69 mg H_2O	3,45 mg Fe_2O_3
$C_{22}H_{22}ONCl_4Fe$	ber. 51,38% C	4,31% H	10,87% Fe
	gef. 51,25% C	4,43% H	11,00% Fe

4-4'Diaethylamino-benzal-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

1,9 g (1/200 Mol) Tetrahydroxanthyliumsalz werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid kalt gelöst, die Lösung filtriert und mit 20 ccm Eisessig verdünnt. Dazu gibt man 0,9 g fein pulverisierten p-Diaethylaminobenzaldehyd. Nach etwa 5 Minuten hat sich die Lösung intensiv blaugrün gefärbt. Man läßt 4 Tage zur Kristallisation stehen, filtriert das dunkelgrüne Kristallpulver ab und trocknet. Durch

mehrmaliges Lösen in Wasser und Ausfällen mit Chlorwasserstoff wird das Produkt gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°. Dunkelgrüne Kristalle, die sich bei längerem Liegen an der Luft blau verfärben. Löslich in Methanol, Essigsäureanhydrid und Wasser mit blauer, in Eisessig mit grünstichig blauer, in Ameisensäure mit grünstichig gelber und in konz. Schwefelsäure mit reingelber Farbe.

3-Methyl-4-4'dimethylamino-benzal-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2 g Methyltetrahydroxanthyliumsalz werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid kalt gelöst, die Lösung filtriert und mit 20 ccm Eisessig verdünnt. Dazu gibt man 0,8 g fein gepulverten p-Dimethylaminobenzaldehyd. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit intensiv blaugrün. Man läßt 2 Tage stehen, filtriert das Kondensationsprodukt ab und trocknet. Das Rohprodukt wird mit Wasser ausgekocht, bis nichts mehr mit blauer Farbe in Lösung geht. In die vereinigten Filtrate leitet man Chlorwasserstoff ein, worauf nach einigem Stehen grüne Kriställchen abgeschieden werden. Diese werden abgesaugt, noch einmal in Wasser gelöst und erneut mit Chlorwasserstoff ausgefällt. Blaugrüne Kriställchen, die bei 153° schmelzen. Löslich in Methanol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid mit blauer Farbe (Ablauf grünstichig), in konz. Schwefelsäure reingelb, in Wasser sehr leicht löslich mit kornblumenblauer Farbe. Unlöslich in Äther und Benzol.

3-Methyl-4-4'-diäthylamino-benzal-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2 g 3-Methyl-tetrahydroxanthyliumsalz werden in einem Gemisch von 10 ccm Essigsäureanhydrid und 20 ccm Eisessig kalt gelöst. Dazu gibt man 0,9 g p-Diäthylaminobenzaldehyd. Nach kurzem Stehen färbt sich die Lösung intensiv blaugrün. Man läßt 2 Tage zur Kristallisation stehen, filtriert das Rohprodukt ab und trocknet. Zur Reinigung wird das Kondensationsprodukt in wasserfreier Ameisensäure gelöst und durch Zusatz von Äther wieder gefällt. Nach dreimaligem Umlösen ist das Produkt rein. Grüne Kristalle mit

bronzefarbenem Oberflächenglanz, die bei 166° schmelzen. Löslich in Methanol, Aceton, Essigsäureanhydrid und Wasser dunkelblau, in Eisessig blau (Ablauf grünstichig), in konz. Schwefelsäure reingelb. Unlöslich in Äther und Benzol.

20,87 mg Subst.	41,18 mg CO_2	9,71 mg H_2O	2,98 mg Fe_2O_3
$C_{25}H_{28}ONCl_4Fe$	ber. 53,97% C	5,07% H	10,05% Fe
	gef. 53,82% C	5,21% H	9,98% Fe

4-Benzal-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

2,1 g (1/200 Mol) Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 0,6 g Benzaldehyd werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung mit 10 ccm Eisessig verdünnt. Man erwärmt das Reaktionsgemisch so lange auf 60—70°, bis durch Farbumschlag nach gelbbraun der Beginn der Kondensation sich anzeigt. Längeres Erwärmen oder gar Erhitzen auf höhere Temperatur muß unbedingt vermieden werden, da man dann völlig verharzte Produkte erhält, die nur sehr schwer zu reinigen sind. Man läßt 6 Tage stehen, filtriert das schmutzig gelbe Rohprodukt ab und trocknet. Bei vorsichtigem Umkristallisieren aus mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig erhält man braungelbe, farbig schillernde Nadeln, die bei 193° schmelzen, doch tritt schon vorher eine geringe Zersetzung ein. Löslich in Methanol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid mit gelbbrauner Farbe, in Wasser grünstichig gelb (bald mißfarbig), in konz. Schwefelsäure gelb mit gelbgrüner Fluoreszenz.

20,11 mg Subst.	39,54 mg CO_2	6,61 mg H_2O	3,07 mg Fe_2O_3
$C_{24}H_{19}OCl_4Fe$	ber. 55,29% C	3,67% H	10,72% Fe
	gef. 55,05% C	3,67% H	10,67% Fe

4-Anisal-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

2,1 g Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid kalt gelöst und mit einer Lösung von 0,7 g Anisaldehyd in 5 ccm Eisessig vereinigt. Die Reaktionsflüssigkeit wird etwa 10 Minuten auf 60—70° erwärmt. Sie nimmt bald eine tiefrote Farbe an. Dann läßt man zur Kristallisation stehen. Nach 5 Tagen werden die ausgeschiedenen grünen Kristalle abgesaugt, mit wenig

Äther gewaschen und getrocknet. Die Substanz kann aus Eisessig umkristallisiert werden. Besser ist es jedoch, 20% mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig zuzusetzen, da dann die Verluste wesentlich geringer sind. Die grünen, bronzeglänzenden Nadeln schmelzen bei 225°. Löslich in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Wasser mit violettstichig roter Farbe, in konz. Schwefelsäure rot. Unlöslich in Äther und Benzol.

25,63 mg Subst.	51,04 mg CO_2	9,69 mg H_2O	3,67 mg Fe_2O_3
$C_{25}H_{21}O_2Cl_4Fe$	ber. 54,46% C	3,84% H	10,13% Fe
	gef. 54,29% C	4,23% H	10,01% Fe

4-Cinnamyliden-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

2,1 g Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 0,7 g Zimtaldehyd versetzt. Die sich tief rot färbende Flüssigkeit wird etwa 5 Minuten auf 50—60° erhitzt. Dann läßt man mehrere Tage stehen. Nach 5 Tagen hat die Lösung reichlich Kristalle ausgeschieden. Es wird filtriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Das dunkle Rohprodukt wird nach dem Umkristallisieren aus Eisessig + 20% mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig in Form von kleinen, grün schimmernden Kristallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 242°, doch tritt schon vorher eine geringe Zersetzung ein. Löslich in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure mit violettstichig roter Farbe. Unlöslich in Äther und Benzol.

21,72 mg Subst.	45,40 mg CO_2	7,48 mg H_2O	3,24 mg Fe_2O_3
$C_{26}H_{21}OCl_4Fe$	ber. 57,05% C	3,87% H	10,21% Fe
	gef. 57,00% C	3,85% H	10,43% Fe

4-3'Methoxy-4'oxy-benzyliden-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

2,1 g Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und zu einer Lösung von 0,8 g Vanillin in 15 ccm Eisessig gegeben. Die Reaktionsflüssigkeit wird solange auf dem Wasserbad am Steigrohr erhitzt, bis keine Farbänderung mehr eintritt. Die tief violette Flüssigkeit läßt man 2—3 Tage zur Kristal-

lisation stehen. Das schwarze, etwas schmierige Rohprodukt wird abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig + 10% mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig erhält man kleine, rotbraune Kristalle, die keinen bestimmten Schmelzpunkt haben, sich vielmehr ab 190° zersetzen. Löslich in Wasser und Essigsäureanhydrid violettstichig rot, in Eisessig violett, in Methanol und Aceton mehr blauviolett. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

4-4'Dimethylamino-benzal-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

2,1 g Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 20 ccm Eisessig versetzt. Durch kurzes Erwärmen auf etwa 45° leitet man die Kondensation ein, deren Beginn sich durch Farbumschlag nach blaugrün anzeigt. Die Reaktionsflüssigkeit läßt man ca. 2 Stunden stehen. In dieser Zeit hat sich die Lösung in einen grünen Kristallbrei verwandelt. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man die Substanz in Form von feinen, grünen, verfilzten Nadeln, die bei 198° schmelzen. Löslich in Methanol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid mit blaugrüner, in Wasser mit violettstichig blauer Farbe. Die Lösungen in wasserfreier Ameisensäure und konz. Schwefelsäure sind goldgelb und fluoreszieren grünlich gelb. (Ausschaltung des Auxochroms.) Unlöslich in Äther und Benzol.

4-4'Diäthylamino-benzal-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

2,1 g Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 0,9 g p-Diäthylaminobenzaldehyd in 15 ccm Eisessig versetzt. Die Flüssigkeit wird bis zum Farbumschlag nach blaugrün, der den Beginn der Kondensation anzeigt, auf etwa 45° erwärmt. Dann läßt man zur Kristallisation stehen. Nach 3—4 Stunden wird das ausgeschiedene grüne

Rohprodukt abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Umkristallisiert wird aus Essigsäureanhydrid. Aus der Mutterlauge kann man den Rest des Salzes durch Zusatz von Äther ausscheiden. Man erhält dunkelgrüne, kleine Kristalle, die bei 172° schmelzen. Löslich in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Wasser mit grüner Farbe. Jedoch ist die wässerige Lösung deutlich blaustichiger. Die goldgelbe Lösung in wasserfreier Ameisensäure oder konz. Schwefelsäure zeigt grünlich-gelbe Fluoreszenz (Ausschaltung des Auxochroms).

3-Methyl-4-benzal-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

2,2 g 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 0,6 g Benzaldehyd in 5 ccm Eisessig versetzt. Das Reaktionsgemisch wird etwa 20 Minuten auf 70—80° erhitzt, wobei es eine braunrote Farbe annimmt. Zur Kristallisation läßt man mehrere Tage stehen. Nach 5—6 Tagen saugt man das ausgeschiedene Rohprodukt ab, wäscht mit wenig Äther und trocknet. Umkristallisiert wird aus heißem Methanol. Die Substanz wird in Form von weinroten Blättchen erhalten, die sich bei 178° zersetzen. Das Produkt ist in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Ameisensäure mit orangeroter Farbe löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist ebenfalls orangerot und zeigt gelbgrüne Fluoreszenz. In Wasser tritt allmählich Zersetzung ein. Unlöslich in Äther und Benzol.

3-Methyl-4-cinnamyliden-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

2,2 g 3-Methyl-tetrahydro-naphtoxanthyliumsalz werden in 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 0,7 g Zimtaldehyd versetzt. Man erwärmt 10 Minuten auf 60—70°. Die Lösung färbt sich dabei intensiv rotviolett. Man läßt abkühlen und stellt zur Kristallisation. Nach 3 Tagen wird das ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Eisessig + 20% mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig erhält man dunkelgrüne, bronzeglänzende Nadeln, die sich

bei 226° zersetzen. Die Lösungsfarbe in Aceton, Methanol, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure, konz. Schwefelsäure und Wasser ist violettstichig rot. Schwer löslich in Eisessig. Die Lösung fluoresziert rot. Äther und Benzol lösen die Substanz nicht.

3-Methyl-4-anisal-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

1,11 g (1/400 Mol) 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid kalt gelöst. Zu der filtrierten Lösung gibt man 0,4 g Anisaldehyd, erwärmt auf etwa 80° und hält die Temperatur 10—15 Minuten. Man läßt abkühlen und zur Kristallisation 24 Stunden stehen. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Die Substanz wird in heißem Essigsäureanhydrid gelöst. Beim Erkalten scheidet sie sich in Form von braunroten Nadeln aus, die unter geringer vorheriger Verfärbung bei 221° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösungen in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Wasser sind intensiv rot, in konz. Schwefelsäure orangerot. In wässeriger Lösung tritt allmählich Zersetzung ein. Unlöslich in Benzol und Äther.

21,29 mg Subst.	43,05 mg CO_2	7,96 mg H_2O	3,06 mg Fe_2O_3
$C_{26}H_{23}O_2Cl_4Fe$	ber. 55,24% C	4,10% H	9,88% Fe
	gef. 55,14% C	4,18% H	10,05% Fe

3-Methyl-3'-methoxy-4'oxy-benzyliden-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

2,2 g 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die mit 10 ccm Eisessig verdünnte Lösung versetzt man mit 0,8 g Vanillin. Dann wird etwa 2 Stunden auf dem Wasserbad am Steigrohr erhitzt. Die Lösung nimmt eine tief violette Farbe an. Man läßt abkühlen und zur Kristallisation 4—5 Tage stehen. Das braune Rohprodukt wird abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Umkristallisiert wird aus wasserfreier Ameisensäure. Man erhält die Substanz in Form von dunkelbraunen, kleinen Kristallen, die keinen charakteristischen Schmelzpunkt haben, sich vielmehr ab 228° zersetzen. Die Lösungen in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Ameisensäure sind

rotstichig violett, in konz. Schwefelsäure orangerot. Unlöslich in Äther und Benzol.

21,32 mg Subst.	41,97 mg CO_2	7,83 mg H_2O	2,94 mg Fe_2O_3
$C_{26}H_{23}O_3Cl_4Fe$	ber. 53,71% C	3,99% H	9,61% Fe
	gef. 53,68% C	4,10% H	9,64% Fe

3-Methyl-4-4'dimethylamino-benzal-tetrahydronaphtoxanthylium-tetrachloroferriat.

1,1 g (1/400 Mol) 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 10 ccm Eisessig versetzt. Man erwärmt 5 Minuten lang auf etwa 45°, wobei sich die Lösung intensiv grün färbt. Zur Kristallisation läßt man mehrere Stunden stehen. Dann wird das ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man grüne, bronzeglänzende Kriställchen, die sich bei 204° zersetzen. Löslich in Methanol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid mit blaugrüner Farbe. Die wässerige Lösung ist grünstichig blau, diejenige in konz. Schwefelsäure ist gelb und zeigt grüngelbe Fluoreszenz. Unlöslich in Äther und Benzol.

3-Methyl-4-4'diäthylamino-benzal-tetrahydronaphtoxanthylium-tetrachloroferriat.

1,1 g 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid kalt gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g p-Diäthylaminobenzaldehyd in 10 ccm Eisessig versetzt. Man erwärmt etwa 5 Minuten auf 40—50°, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit blaugrün färbt. Zur Kristallisation läßt man einige Stunden stehen, filtriert das ausgeschiedene Rohprodukt ab, wäscht mit wenig Äther und trocknet. Umkristallisiert wird aus Essigsäureanhydrid. Aus der Mutterlauge kann man den Rest des Salzes durch Ätherzusatz abscheiden. Dunkelgrüne Kriställchen, die sich bei 197° zersetzen. Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Wasser lösen die Substanz mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in Ameisen-

säure ist orangerot und zeigt grüngelbe Fluoreszenz, diejenige in konz. Schwefelsäure ist reingelb und fluoresziert ebenfalls grüngelb.

21,53 mg Subst.	45,37 mg CO_2	9,54 mg H_2O	2,84 mg Fe_2O_3
$C_{29}H_{30}ONCl_4Fe$	ber. 57,43% C	4,99% H	9,21% Fe
	gef. 57,47% C	4,93% H	9,22% Fe

4-Cinnamyliden-6-oxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2 g (1/200 Mol) 6-Oxy-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid kalt gelöst und mit einer Lösung von 0,7 g Zimtaldehyd in 5 ccm Essigsäureanhydrid vereinigt. Die sich tief rot färbende Flüssigkeit wird etwa 15 Minuten auf 50—60° erwärmt. Dann läßt man zur Kristallisation stehen. Nach 4 Tagen wird das ausgeschiedene Rohprodukt abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Umkristallisiert wird aus mit Clorwasserstoff gesättigtem Eisessig. Die Substanz wird in Form von braunroten Kriställchen erhalten, die sich bei 209° zersetzen. (Eine geringe Zersetzung tritt schon vorher ein.) Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure und Wasser lösen das Produkt mit roter Farbe (Ablauf violettstichig). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. Unlöslich in Äther und Benzol.

4-Anisal-6-oxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2 g 6-Oxy-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 0,7 g Anisaldehyd in 5 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Die Reaktionsflüssigkeit wird 10—15 Minuten auf etwa 70° erwärmt. Sie nimmt bald eine violettrote Farbe an. Man läßt abkühlen und stellt zur Kristallisation. Nach 10 Tagen wird das ausgeschiedene Produkt abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man kleine Nadeln mit blaugrünem Oberflächenglanz, die sich bei 153° zersetzen. Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure und Wasser lösen die Substanz mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird nach einigem Stehen orangerot. Unlöslich in Äther und Benzol.

4-4'Dimethylamino-benzal-6-oxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2 g 6-Oxy-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung erwärmt man auf etwa 50° und versetzt sie mit einer ebenso heißen Lösung von 0,8 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 10 ccm Eisessig. Die Flüssigkeit nimmt sofort nach dem Zusammengießen eine intensiv blaugrüne Farbe an. Nun läßt man längere Zeit stehen. Nach etwa 10 Tagen haben sich Kristalle abgeschieden, die abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet werden. Die prächtig metallisch glänzenden, grünen Blättchen schmelzen scharf bei 186°. Die Lösungsfarbe in wasserfreier Ameisensäure ist grün, in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid blau, in Wasser violettstichig blau, in konz. Schwefelsäure gelb mit grüngelber Fluoreszenz. Unlöslich in Äther und Benzol.

6,54 mg Subst. 11,88 mg CO_2 2,61 mg H_2O 0,95 mg Fe_2O_3
$C_{22}H_{22}O_2NCl_4Fe$ ber. 49,83% C 4,18% H 10,54% Fe
gef. 49,55% C 4,46% H 10,15% Fe

4-4'Diäthylamino-benzal-6-oxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2 g 6-Oxy-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung erwärmt man auf ca. 60° und versetzt sie mit einer ebenso heißen Lösung von 0,9 g p-Diäthylaminobenzaldehyd in 10 ccm Eisessig. Die Lösung färbt sich sofort nach dem Zusammengießen blaugrün. Dann stellt man zur Kristallisation. Nach 4 Tagen filtriert man das schmutzig grüne Rohprodukt ab, wäscht mit wenig Äther und trocknet. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man grüne Nadeln, die sich bei 159° zersetzen. Die Lösung in Methanol, Aceton, Essigsäureanhydrid und Wasser ist blau, in Eisessig grünstichig blau, in konz. Schwefelsäure gelb mit gelbgrüner Fluoreszenz. Unlöslich in Äther und Benzol.

20,00 mg Subst. 37,66 mg CO_2 8,03 mg H_2O 2,79 mg Fe_2O_3
$C_{24}H_{26}O_2NCl_4Fe$ ber. 51,63% C 4,69% H 10,01% Fe
gef. 51,35% C 4,49% H 9,75% Fe

4-Cinnamyliden-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2 g (1/200 Mol) 5-Methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz und 0,7 g Zimtaldehyd werden in 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung wird auf 70—80° erwärmt und zwar so lange, bis sie intensiv dunkelrot geworden ist. Dies ist nach einer halben Stunde der Fall. Man läßt abkühlen und zur Kristallisation stehen. Nach 4—5 Tagen wird das Rohprodukt abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man die Substanz in Form von dunkelgrünen, verfilzten Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 227° liegt. Die Lösungsfarbe in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure und Wasser ist rot, in konz. Schwefelsäure violettstichig rot. Unlöslich in Äther und Benzol.

4-Anisal-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2 g 5-Methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung wird auf 70° erwärmt und mit 0,7 g Anisaldehyd versetzt. Die Reaktionsflüssigkeit wird noch etwa 10 Minuten auf gleiche Temperatur gehalten. Sie färbt sich allmählich intensiv rot. Dann läßt man mehrere Tage zur Kristallisation stehen. Das Rohprodukt wird abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus wasserfreier Ameisensäure erhält man schwarzgraue, farbig schillernde, feine Nädelchen. Der Zersetzungspunkt liegt bei 193°. Die Substanz ist in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure und Wasser mit roter Farbe löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird nach einigem Stehen orangerot. Unlöslich in Äther und Benzol.

22,.70 mg Subst.	41,28 mg CO_2	8,32 mg H_2O	3,42 mg Fe_2O_3
$C_{22}H_{21}O_3Cl_4Fe$	ber. 49,73% C	3,98% H	10,52% Fe
	gef. 49,59% C	4,07% H	10,53% Fe

4-4'Dimethylamino-benzal-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

1 g (1/400 Mol) 5-Methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz wird in 15 ccm Essigsäureanhydrid durch Erwärmen auf 50° gelöst und mit

einer gleich warmen Lösung von 0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 10 ccm Eisessig versetzt. Sofort nach dem Zusammengießen nimmt die Lösung eine intensiv blaugrüne Farbe an. Man hält die Temperatur noch etwa 5—10 Minuten auf 50°. Dann läßt man abkühlen und zur Kristallisation über Nacht stehen. Das dunkelgrüne Rohprodukt wird abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig oder Essigsäureanhydrid liegt der Zersetzungspunkt der grünen, bronzeglänzenden Nädelchen bei 205,5°. Methanol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid lösen die Substanz mit blaugrüner, Ameisensäure mit gelbgrüner Farbe. Die wässerige Lösung ist intensiv kornblumenblau, diejenige in konz. Schwefelsäure gelb und zeigt gelbgrüne Fluoreszenz. Unlöslich in Äther und Benzol.

4-4'Diäthylamino-benzal-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

1 g 5-Methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz wird in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g p-Diäthylaminobenzaldehyd in 10 ccm Eisessig versetzt. Man erwärmt etwa 5 Minuten auf 60°, wobei die Reaktionsflüssigkeit eine intensiv blaugrüne Farbe annimmt. Zur Kristallisation läßt man mehrere Tage stehen, filtriert das ausgeschiedene Rohprodukt ab, wäscht mit wenig Äther und trocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid oder Methanol erhält man die Substanz in Form von grünen Nädelchen mit bronzefarbenem Oberflächenglanz. Der Zersetzungspunkt liegt bei 179°. Löslich in Methanol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in Wasser ist intensiv blau, diejenige in konz. Schwefelsäure gelb und zeigt grüngelbe Fluoreszenz. Unlöslich in Äther und Benzol.

19,59 mg Subst.	37,67 mg CO_2	9,22 mg H_2O	2,58 mg Fe_2O_3
$C_{15}H_{28}O_2NCl_4Fe$	ber. 52,46% C	4,93% H	9,76% Fe
	gef. 52,44% C	5,16% H	9,51% Fe

3-Methyl-4-cinnamyliden-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2,15 g (1/200 Mol) 3-Methyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 0,7 g Zimtaldehyd versetzt. Das Reaktionsgemisch wird so lange auf 70 bis 80° erwärmt, bis die Farbe der Lösung tief rot ist und sich nicht mehr ändert. Man läßt abkühlen und einen Tag zur Kristallisation stehen. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Die Substanz ist in Essigsäureanhydrid leicht in der Hitze löslich und scheidet sich beim Erkalten in orangeroten Nadeln aus, die bei 205,5° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure und Wasser mit rotvioletter Farbe. Unlöslich in Äther und Benzol.

3-Methyl-4-anisal-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2,15 g 3-Methyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid kalt gelöst. Zu der filtrierten Lösung gibt man 0,7 g Anisaldehyd. Man erwärmt etwa 15 Minuten auf 70°, wobei sich die Lösung bald tief rot färbt. Nun läßt man zur Kristallisation 3—4 Tage stehen. Das Rohprodukt wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man braunrote, verfilzte Nadeln, die sich bei 189,5° zersetzen. Die Lösungen in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid, konz. Schwefelsäure und Wasser sind rot. Unlöslich in Äther und Benzol.

22,05 mg Subst.	40,38 mg CO_2	8,34 mg H_2O	3,23 mg Fe_2O_3
$C_{23}H_{23}O_3Cl_4Fe$	ber. 49,92% C	4,19% H	10,10% Fe
	gef. 49,94% C	4,22% H	10,24% Fe

3-Methyl-4-4'dimethylamino-benzal-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

1,1 g (1/400 Mol) 3-Methyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid durch Erwärmen auf 60° gelöst und mit einer gleich warmen Lösung von 0,5 g p-Dimethyl-

aminobenzaldehyd in 10 ccm Eisessig versetzt. Bald nach dem Zusammengießen nimmt die Lösung eine intensiv blaugrüne Farbe an. Zur Kristallisation läßt man über Nacht stehen. Das grüne Rohprodukt wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Umkristallisiert wird aus Essigsäureanhydrid oder Methanol. Der Zersetzungspunkt der grünen, verfilzten Nädelchen liegt bei 211°. Methanol, Aceton und Eisessig lösen die Substanz mit grünstichig blauer, Ameisensäure mit gelbgrüner Farbe. Die Lösung in Wasser und Essigsäureanhydid ist intensiv blau, diejenige in konz Schwefelsäure ist gelb und zeigt gelbgrüne Fluoreszenz. Unlöslich in Äther und Benzol.

20,22 mg Subst.	38,20 mg CO_2	8,56 mg H_2O	2,91 mg Fe_2O_3
$C_{24}H_{26}O_2NCl_4Fe$	ber. 51,63% C	4,69% H	10,01% Fe
	gef. 51,52% C	4,84% H	10,06% Fe

3-Methyl-4-4'diäthylamino-benzal-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

1,1 g 3-Methyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g p-Diaethylaminobenzaldehyd in 10 ccm Eisessig versetzt. Die Reaktionsflüssigkeit wird etwa 10 Minuten auf ca. 70° erwärmt. Die Lösung nimmt alsbald eine intensiv blaugrüne Farbe an. Man läßt abkühlen und über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Rohprodukt wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Umkristallisiert wird aus Methanol. Man erhält die Substanz in Form von grünen, verfilzten Nadeln, die sich bei 181° zersetzen. Löslich in Methanol und Eisessig mit blaugrüner Farbe, in Aceton, Essigsäureanhydrid und Wasser mit blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresziert gelbgrün. Unlöslich in Äther und Benzol.

4-(Diphenyl)-methylen-tetrahydroxanthyliumperchlorat.

1,9 g Tetrahydroxanthyliumsalz, 1,2 g (1/200 Mol) Benzophenondichlorid und 10 ccm Phosphoroxychlorid werden 2—3 Stunden auf 130° (Badtemperatur) erhitzt. Die orangerote Reaktions-

flüssigkeit wird mit 20 ccm Eisessig aufgenommen, sodann in dünnem Strahl unter Umrühren in 500 ccm Wasser eingegossen. Es fällt ein schmieriges Produkt aus, welches man nach Dekantieren der Flüssigkeit in ziemlich viel Eisessig löst. Man versetzt mit 20%iger Überchlorsäure, läßt mehrere Stunden stehen und filtriert das ausgeschiedene Produkt ab. Der geringfügige Niederschlag wird nicht weiter verarbeitet. Das Filtrat wird mit der gleichen Menge Äther versetzt. Dabei scheidet sich das Produkt schon in fast reiner Form aus. Es wird abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Eisessig erhält man orangegelbe Nadeln, die bei 224—225° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Methanol, Eisessig und konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Äther. Eine Lösung in heißem Wasser oder Pyridin wird sofort entfärbt.

4-(p'-Methoxy-diphenyl)-methylen-tetrahydroxanthyliumperchlorat.

1,9 g Tetrahydroxanthyliumsalz und 0,95 g Anisyl-phenylketon werden mit 10 ccm Phosphoroxychlorid 3 Stunden auf 130° (Badtemperatur) erhitzt. Man nimmt das Reaktionsgemisch in 20 ccm Eisessig auf und gießt in ein halbes Liter Wasser. Nach etwa einer halben Stunde löst man den abfiltrierten Niederschlag in Eisessig auf. Durch Fällen mit 20%iger Überchlorsäure erhält man das Perchlorat, welches zweimal aus wenig Eisessig umkristallisiert wird. Violette Kriställchen, die sich bei 78° zersetzen. Löslich in Eisessig, Essigsäureanhydrid und Methanol mit violettstichig roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol. Die Pyridinlösung wird sofort farblos.

4-(p'-Dimethylamino-diphenyl)-methylen-tetrahydroxanthyliumperchlorat.

1,9 g Tetrahydroxanthyliumsalz werden mit 1,15 g (1/200 Mol) p-Dimethylaminobenzophenon bei Gegenwart von 10 ccm Phosphoroxychlorid kondensiert. Nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung wird die Kondensationsflüssigkeit in 20 ccm Eisessig aufgenommen und in ein Liter Wasser gegossen. Die filtrierte Lösung

stumpft man mit Natriumacetat ab. Dabei schlägt die Farbe von braunrot nach grün um. Aus der klaren Lösung fällt man das Perchlorat mit 20%iger Überchlorsäure aus. Man kocht vor dem Abfiltrieren kurz auf und erhält auf diese Art ein z. T. schon kristallines Produkt, das aus Äthanol umkristallisiert wird. Grüne, körnige Kristalle mit metallisch goldenem Oberflächenglanz. Der Zersetzungspunkt liegt bei 124—125°. Diese Kristalle lösen sich in Äthanol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin mit grüner Farbe. In konz. Schwefelsäure ist die Farbe orangerot. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol.

62,23 mg Subst. 1,41 ccm N_2 $t = 22^0$ $p = 768$ mm
$C_{28}H_{26}O_5NCl$ ber. 2,84% N
gef. 2,66% N

4-(p-p'Tetramethyl-diamino-diphenyl)-methylen-tetrahydroxanthyliumperchlorat.

1,9 g Tetrahydroxanthyliumsalz und 1,35 g (1/200 Mol) Mischlers Keton werden mit 10 ccm Phosphoroxychlorid zum Sieden erhitzt. Nach Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung verdünnt man die blaugrüne Kondensationsflüssigkeit mit 20 ccm Eisessig. Dann gießt man das Ganze in ein halbes Liter Wasser. Die Lösung wird mit Natriumacetat abgestumpft. Dabei wird die Farbe intensiv dunkelblau. Aus der klaren blauen Lösung fällt man das Perchlorat mittels 20%iger Überchlorsäure aus. Man kocht vor dem Abfiltrieren kurz auf, wodurch man ein schon z. T. kristallines Produkt erhält. Durch Umkristallisieren aus Äthanol erhält man die Substanz in Form von weinroten Kriställchen, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Äthanol, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin mit blauer Farbe. In konz. Schwefelsäure geht die Farbe zurück nach orangegelb. Unlöslich in Äther, Benzol und Wasser.

30,10 mg Subst. 1,31 ccm N_2 $t = 22^0$ $p = 768$ mm
$C_{30}H_{31}O_5N_2Cl$ ber. 5,23% N
gef. 5,09% N

4-Formyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

19 g (1/20 Mol) Tetrahydroxanthyliumsalz werden in 30 ccm Essigsäureanhydrid kalt gelöst. Die Lösung wird filtriert und mit 15 g Orthoameisensäuremethylester (doppelter Überschuß) versetzt. Nach etwa 15 Minuten hat sich die Flüssigkeit unter Selbsterwärmung auf 35° intensiv gelbbraun gefärbt. Nach weiteren 30 Minuten hat sich das Kondensationsprodukt in gelbbraunen Nadeln abgeschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid liegt der Schmelzpunkt bei 162°. Ausbeute etwa 85% der Theorie. Die Lösungen fluoreszieren intensiv gelbgrün. Die Substanz färbt fuchsinschwefelige Säure rot, reduziert Fehlingsche Lösung und liefert mit Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazon.

26,23 mg Subst.	39,25 mg CO_2	7,84 mg H_2O	5,03 mg Fe_2O_3
$C_{14}H_{13}O_2Cl_4Fe$	ber. 40,90% C	3,19% H	13,59% Fe
	gef. 40,81% C	3,34% H	13,41% Fe

3-Methyl-4-formyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

20 g (1/20 Mol) 3-Methyl-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 30 ccm Essigsäureanhydrid kalt gelöst. Die Lösung wird filtriert und mit 15 g Orthoameisensäuremethylester (doppelter Überschuß) versetzt. Nach etwa 10—15 Minuten hat sich die Flüssigkeit unter Selbsterwärmung auf ca. 35° goldgelb gefärbt. Nach weiteren 20 Minuten hat sich das Kondensationsprodukt in braunen Nadeln abgeschieden. Nach dem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid liegt der Schmelzpunkt bei 186°. Nadeln mit stahlblauem Oberflächenglanz. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Lösungen fluoreszieren intensiv gelbgrün. Die Substanz färbt fuchsinschwefelige Säure rot, reduziert Fehlingsche Lösung und liefert mit Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazon.

25,78 mg Subst.	40,03 mg CO_2	9,10 mg H_2O	4,81 mg Fe_2O_3
$C_{15}H_{15}O_2Cl_4Fe$	ber. 42,38% C	3,55% H	13,14% Fe
	gef. 42,34% C	3,94% H	13,04% Fe

4-Formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

4,3 g Tetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 3,2 g (doppelter Überschuß) Orthoameisensäuremethylester werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und auf etwa 40° erwärmt. Dann setzt die Kondensation unter Selbsterwärmung ein. Man kühlt mit Wasser, falls die Reaktion zu stürmisch verlaufen sollte. Hat die Lösung die Temperatur von etwa 80° erreicht, so erstarrt sie zu einem Kristallbrei. Dann stellt man sofort in Eiswasser, um zu verhindern, daß ein Teil des Rohproduktes sich zersetzt. Nach einer Stunde wird das rotbraune, kristalline Produkt abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man die Substanz in Form von feinen, orangeroten Nadeln, die bei 229,5° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösungen fluoreszieren gelbgrün. Die Substanz färbt fuchsinschwefelige Säure rot, reduziert Fehlingsche Lösung und liefert mit Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazon.

24,96 mg Subst.	42,74 mg CO_2	8,02 mg H_2O	4,26 mg Fe_2O_3
$C_{18}H_{15}O_2Cl_4Fe$	ber. 46,88% C	3,28% H	12,12% Fe
	gef. 46,70% C	3,59% H	11,93% Fe

3-Methyl-4-formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat.

4,5 g 3-Methyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalz werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die auf etwa 40° erwärmte Lösung wird mit 3,2 g (doppelter Überschuß) Orthoameisensäuremethylester versetzt. Bei Eintritt der stürmisch verlaufenden Reaktion färbt sich die Lösung goldgelb. Um die Reaktion, die unter erheblicher Wärmeentwicklung verläuft, in Grenzen zu halten, kühlt man zweckmäßig mit Wasser. Beim Abkühlen scheiden sich rotbraune Kristalle aus. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert das Rohprodukt ab, wäscht mit wenig Äther und trocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man orangerote Nadeln, die bei 219° schmelzen, doch tritt schon vorher eine geringe Zersetzung ein. Die Lösungen fluoreszieren intensiv gelbgrün. Die Substanz färbt fuchsinschwefelige Säure rot, reduziert Fehlingsche Lösung und liefert mit Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazon.

17,36 mg Subst.	30,41 mg CO_2	6,24 mg H_2O	2,92 mg Fe_2O_3
$C_{19}H_{17}O_2Cl_4Fe$	ber. 48,02% C	3,60% H	11,76% Fe
	gef. 47,76% C	4,02% H	11,76% Fe

Methinfarbstoff aus 3-Methyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat und Orthoameisensäuremethylester.

2,15 g 3-Methyl-5-methoxy-tetrahydroxanthyliumsalz und 4,3 g Orthoameisensäuremethylester (achtfacher Überschuß) werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und 20 Minuten auf 80° erwärmt. Dann steigert man die Temperatur und erhitzt noch 10 Minuten zum Sieden. Nach 24stündigem Stehen hat die intensiv grün gefärbte Reaktionsflüssigkeit kleine, grüne Kristalle ausgeschieden, die abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet werden. Wegen der geringen Menge des anfallenden Materials wurde von einer Reinigung durch Umkristallisieren Abstand genommen. Die Kristalle schmelzen unter geringer vorheriger Zersetzung bei 154,5°. Die Substanz löst sich in Methanol, Aceton, Eisessig und Essigsäureanhydrid mit intensiv grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Unlöslich in Äther und Benzol.

21,36 mg Subst.	42,75 mg CO_2	8,56 mg H_2O
$C_{21}H_{31}O_4Cl_4Fe$	ber. 55,94% C	4,69% H
	gef. 55,86% C	4,53% H

Methinfarbstoff aus Tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat und Orthoameisensäuremethylester.

Die Mutterlauge des 4-Formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumsalzes wird etwa 25 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich dabei grün. Man läßt erkalten, filtriert die Lösung und versetzt mit der dreifachen Menge Eisessig. Nach längerem Stehen haben sich kleine, grüne Kristalle abgeschieden, die abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet werden. Die Substanz zersetzt sich ohne zu schmelzen ab 190°. Die Lösung in Methanol, Aceton und Essigsäureanhydrid ist grün, in Eisessig etwas gelbstichig grün, in konz. Schwefelsäure orangerot. Äther und Benzol lösen die Substanz nicht.

20,29 mg Subst.	45,92 mg CO_2	8,02 mg H_2O	2,48 mg Fe_2O_3
$C_{35}H_{28}O_2Cl_4Fe$	ber. 61,96% C	4,16% H	8,23% Fe
	gef. 61,72% C	4,42% H	8,54% Fe

Methinfarbstoff aus 4-Formyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat und Tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2,05 g Formyltetrahydroxanthyliumsalz und 1,9 g Tetrahydroxanthyliumsalz werden in 25 ccm Essigsäureanhydrid 15 Minuten auf 80° erwärmt. Dann steigert man die Temperatur und erhitzt noch 2 Minuten zum Sieden. Die anfangs gelbgrün fluoreszierende Lösung färbt sich bald gelbbraun und wird dann intensiv grün. Man läßt erkalten und zur Kristallisation stehen. Nach 12 Stunden wird das Rohprodukt abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man die Substanz in Form von gelbbraunen Nadeln, die unter vorheriger Verfärbung bei 186,5° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösung in Aceton, Methanol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure und Wasser ist grün, in konz. Schwefelsäure zunächst blaugrün, dann grünstichig rot. Unlöslich in Äther und Benzol.

21,01 mg Subst.	42,74 mg CO_2	7,81 mg H_2O	2,82 mg Fe_2O_3
$C_{27}H_{23}O_2Cl_4Fe$	ber. 56,17% C	4,01% H	9,68% Fe
	gef. 55,88% C	4,16% H	9,48% Fe

Methinfarbstoff aus 3-Methyl-4-formyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat und 3-Methyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

2,12 g 3-Methyl-4-formyl-tetrahydroxanthyliumsalz und 2 g 3-Methyl-tetrahydroxanthyliumsalz werden in 25 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und etwa 15 Minuten auf etwa 80° erwärmt. Dann steigert man die Temperatur und läßt 2 Minuten sieden. Die anfangs gelbgrün fluoreszierende Lösung färbt sich bald gelbbraun und wird dann intensiv grün. Man läßt erkalten, filtriert die Lösung und versetzt mit der dreifachen Menge Eisessig. Nach 6 Stunden wird das ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid (nicht zu stark erhitzen) erhält man kleine, grüne Kristalle,

die bei 104° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösung in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Wasser (sehr wenig löslich) ist grün, in konz. Schwefelsäure orangerot. Unlöslich in Äther und Benzol.

21,59 mg Subst.	44,57 mg CO_2		9,09 mg H_2O		2,87 mg Fe_2O_3	
$C_{29}H_{28}O_2Cl_4Fe$	ber.	57,44% C		4,65% H		9,21% Fe
	gef.	56,31% C		4,71% H		9,29% Fe

Das Produkt enthält wohl noch etwas Formyltetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat.

Methinfarbstoff aus 3-Formyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat und 2-Methyl-4-6-di-phenyl-pyryliumsulfoacetat.

2,05 g Formyltetrahydroxanthyliumsalz und 1,9 g Methyldiphenylpyryliumsalz werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung wird langsam zum Sieden erhitzt und 2 Minuten sieden gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv grün. Man läßt auf etwa 50° abkühlen und versetzt mit der doppelten Menge Eisessig. Das sich nun abscheidende Rohprodukt wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Das Produkt wird zuerst mit wenig Essigsäureanhydrid ausgezogen und dann aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Man erhält dunkle, rotviolett schimmernde Kristalle, die sich bei 198° zersetzen. Gut löslich in Aceton, wenig löslich in Methanol, Eisessig, Essigsäureanhydrid, Ameisensäure und Wasser mit grüner Farbe. Die wässerige Lösung wird bald mißfarben. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Unlöslich in Äther und Benzol.

22,12 mg Subst.	48,69 mg CO_2		7,80 mg H_2O		2,76 mg Fe_2O_3	
$C_{32}H_{25}O_2Cl_4Fe$	ber.	60,11% C		3,94% H		8,74% Fe
	gef.	60,03% C		3,94% H		8,72% Fe

Aus der Mutterlauge kann man mit einer Mischung von 70%iger Überchlorsäure und Methanol unter guter Kühlung noch das Perchlorat abscheiden. Das Perchlorat bildet aus Methanol umkristallisiert grüne Kriställchen vom Schmelzpunkt 205°.

Methinfarbstoff aus 3-Methyl-4-formyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat und 2-Methyl-4-6-di-phenyl-pyryliumsulfoacetat.

2,1 g Methylformltetrahydroxanthyliumsalz und 1,9 g Methyldiphenylpyryliumsalz werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung wird ganz allmählich zum Sieden erhitzt und 2 Minuten sieden gelassen. Die Farbe der Lösung wird intensiv dunkelgrün. Man läßt auf ca. 50° abkühlen und versetzt mit der doppelten Menge Eisessig. Das sich nun ausscheidende Produkt wird nach 5 Stunden abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid wird die Substanz in Form von dunkelblauen, körnigen Kristallen erhalten, die bei 196° unter Zersetzung schmelzen. Gut löslich in Aceton, heißem Eisessig und Essigsäureanhydrid, wenig löslich in Methanol und Wasser. Die Lösungsfarbe ist grün, in konz. Schwefelsäure grünstichig gelb. Unlöslich in Äther und Benzol.

21,57 mg Subst.	47,86 mg CO_2	7,97 mg H_2O	2,63 mg Fe_2O_3
$C_{33}H_{27}O_2Cl_4Fe$	ber. 60,66% C	4,16% H	8,55% Fe
	gef. 60,52% C	4,13% H	8,52% Fe

Aus der Mutterlauge kann man mit einer Mischung von 70%iger Überchlorsäure und Methanol noch das Perchlorat abscheiden. Das Perchlorat bildet aus Methanol umkristallisiert blaugrüne Kriställchen vom Schmelzpunkt 203°.

Methinfarbstoff aus 4-Formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat und 2-Methyl-4-6-di-phenyl-pyryliumsulfoacetat.

2,3 g Formyltetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 1,9 g Methyldiphenylpyryliumsalz werden in 20 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung wird langsam zum Sieden erhitzt und 5 Minuten sieden gelassen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv grün. Man läßt abkühlen und zur Kristallisation stehen. Nach etwa 15 Stunden wird das ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Umkristallisiert wird aus Essigsäureanhydrid. Man erhält die Substanz in Form von kleinen, grünen Nadeln, die sich bei 236° zersetzen. Methanol, Aceton und Essig-

säureanhydrid lösen die Substanz mit intensiv grüner Farbe. In Pyridin in der Kälte grün, in der Hitze tritt Zersetzung ein. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

15,00 mg Subst.	34,54 mg CO_2	5,59 mg H_2O	1,75 mg Fe_2O_3
$C_{36}H_{27}O_2Cl_4Fe$	ber. 62,71% C	4,04% H	8,10% Fe
	gef. 62,77% C	4,14% H	8,15% Fe

Methinfarbstoff aus 3-Methyl-4-formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat und 2-Methyl-4-6-di-phenyl-pyryliumsulfoacetat.

2,3 g Methylformyltetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 1,9 g Methyldiphenylpyryliumsalz werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Die Lösung wird auf dem Drahtnetz langsam zum Sieden erhitzt und etwa 5 Minuten sieden gelassen. Die Reaktionsflüssigkeit färbt sich intensiv grün. Zur Kristallisation läßt man 12 bis 15 Stunden stehen. Danach wird das Rohprodukt abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Umkristallisiert wird aus Essigsäureanhydrid. Die Substanz wird in Form von kleinen, grünen Kristallen erhalten, die bei 208° unter Zersetzung schmelzen. Die Lösungsfarbe in Methanol, Aceton, Essigsäureanhydrid und Pyridin ist grün. Sehr wenig löslich in Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. Unlöslich in Äther und Benzol.

22,90 mg Subst.	52,93 mg CO_2	8,33 mg H_2O	2,61 mg Fe_2O_3
$C_{37}H_{29}O_2Cl_4Fe$	ber. 63,17% C	4,15% H	7,94% Fe
	gef. 63,03% C	4,07% H	7,97% Fe

Methinfarbstoff aus 4-Formyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat und N-Methyl-chinaldinmethylsulfat.

2,05 g Formyltetrahydroxanthyliumsalz und 1,35 g (kleiner Überschuß) N-Methyl-chinaldinmethylsulfat werden in einem Gemisch von 8 Teilen Essigsäureanhydrid und 5 Teilen Pyridin auf dem Wasserbad unter Rückfluß am Steigrohr erhitzt. Die Farbe der Lösung wird bald violett. Nach 2 Stunden ist die Kondensation beendet. Man läßt über Nacht stehen, filtriert das ausgeschiedene

Produkt ab, wäscht mit wenig Äther und trocknet. Umkristallisiert wird aus Essigsäureanhydrid. Die Substanz wird in Form von grünen Nadeln erhalten, die bei 223° unter völliger Zersetzung schmelzen. Die Substanz löst sich in Aceton, Methanol, Essigsäureanhydrid, Pyridin und heißem Eisessig mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Unlöslich in Äther und Benzol.

22,11 mg Subst.	44,27 mg CO_2	8,41 mg H_2O	3,16 mg Fe_2O_3
$C_{25}H_{22}ONCl_4Fe$	ber. 54,56% C	4,03% H	10,15% Fe
	gef. 54,61% C	4,25% H	9,99% Fe

Methinfarbstoff aus 3-Methyl-4-formyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat und N-Methyl-chinaldinmethylsulfat.

2,1 g Methylformyltetrahydroxanthyliumsalz und 1,35 g (kleiner Überschuß) N-Methyl-chinaldinmethylsulfat werden in einem Gemisch von 8 Teilen Essigsäureanhydrid und 5 Teilen Pyridin auf dem Wasserbad unter Rückfluß am Steigrohr erhitzt. Die Lösung beginnt bald, sich violett zu färben. Man erhitzt solange, bis keine Farbvertiefung mehr festzustellen ist, was nach etwa 2 Stunden erreicht ist. Das ausgeschiedene Rohprodukt wird nach 12 Stunden abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Umkristallisiert wird aus Essigsäureanhydrid. Man erhält die Substanz in Form von dunkelgrünen Nadeln, die bei 231° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Methanol, Aceton, Essigsäureanhydrid und heißem Eisessig mit violetter, in Pyridin mit mehr blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Unlöslich in Benzol und Äther.

20,33 mg Subst.	41,59 mg CO_2	7,59 mg H_2O	2,84 mg Fe_2O_3
$C_{26}H_{24}ONCl_4Fe$	ber. 55,41% C	4,29% H	9,91% Fe
	gef. 55,69% C	4,18% H	9,77% Fe

Methinfarbstoff aus 4-Formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat und N-Methyl-chinaldinmethylsulfat.

2,3 g Formyltetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 1,35 g N-Methyl-chinaldinmethylsulfat (kleiner Überschuß) werden in einem Gemisch von 8 Teilen Essigsäureanhydrid und 5 Teilen Pyridin auf dem Wasserbad unter Rückfluß am Steigrohr erwärmt. Die Lö-

sung färbt sich bald grün, um nach einiger Zeit blau zu werden. Man erhitzt solange, bis keine Farbvertiefung mehr eintritt, was nach etwa 1½ Stunden erreicht ist. Nach 12stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Produkt abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Umkristallisiert wird aus Essigsäureanhydrid. Man erhält die Substanz in Form von grünen Nadeln, die sich unter vorheriger geringer Verfärbung bei 225° zersetzen. Methanol, Aceton, heißer Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin lösen die Substanz mit blauer Farbe. Die Lösung in Wasser ist violett (rotstichig), diejenige in konz. Schwefelsäure ist orange und zeigt grüngelbe Fluoreszenz.

20,46 mg Subst.	43,50 mg CO_2	7,32 mg H_2O	2,59 mg Fe_2O_3
$C_{29}H_{24}ONCl_4Fe$	ber. 58,01% C	4,03% H	9,20% Fe
	gef. 57,99% C	4,00% H	8,95% Fe

Methinfarbstoff aus 3-Methyl-4-formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat und N-Methyl-chinaldinmethylsulfat.

2,35 g Methylformyltetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 1,35 g N-Methyl-chinaldinmethylsulfat (kleiner Überschuß) werden in einem Gemisch von 8 Teilen Essigsäureanhydrid und 5 Teilen Pyridin auf dem Wasserbad unter Rückfluß am Steigrohr erhitzt. Die Lösung färbt sich nach kurzer Zeit grün und wird dann intensiv blau. Nach 1½ Stunden ist die Kondensation beendet. Die Reaktionsflüssigkeit bleibt etwa 15 Stunden stehen. Dann wird das ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erhält man die Substanz in Form von grünen Nadeln mit bronzefarbenem Oberflächenglanz, die sich bei 228° unter vorheriger geringer Verfärbung zersetzen. Die Lösung in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin ist blau, in konz. Schwefelsäure orange mit gelbgrüner Fluoreszenz. Die blaue, wässerige Lösung wird allmählich mehr und mehr violettstichig. Unlöslich in Benzol und Äther.

21,31 mg Subst.	45,73 mg CO_2	8,19 mg H_2O	2,68 mg Fe_2O_3
$C_{30}H_{26}ONCl_4Fe$	ber. 58,65% C	4,26% H	9,09% Fe
	gef. 58,65% C	4,30% H	8,79% Fe

Methinfarbstoff aus 4-Formyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat und Trimethylmethylenindolenin. (Fischerbase.)

2,05 g Formyltetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat und 0,6 g Fischerbase werden in 25 ccm Äthanol auf dem Wasserbad unter Rückfluß am Steigrohr erhitzt. Die Lösung färbt sich bald blauviolett. Man erhitzt solange, bis keine Farbänderung mehr eintritt, was nach etwa 45 Minuten erreicht ist. Zur Kristallisation läßt man über Nacht stehen. Das ausgeschiedene Produkt wird filtriert und getrocknet. Gereinigt wird die Substanz durch zweimaliges Umfällen aus Aceton + Äther. Man erhält die Substanz in Form von kleinen, grünen Kristallen, die sich unter geringer vorheriger Verfärbung bei 228° zersetzen. Die Lösung in Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid ist violett (blaustichig), in Pyridin fast reinblau, in konz. Schwefelsäure rotviolett. Benzol und Äther lösen die Substanz nicht.

21,29 mg Subst.	43,00 mg CO_2	9,59 mg H_2O	3,09 mg Fe_2O_3
$C_{26}H_{26}ONCl_4Fe$	ber. 55,14% C	4,63% H	9,86% Fe
	gef. 55,09% C	4,84% H	10,16% Fe

Methinfarbstoff aus 3-Methyl-4-formyl-tetrahydroxanthyliumtetrachloroferriat und Trimethylmethylenindolenin. (Fischerbase.)

2,1 g Methylformyltetrahydroxanthyliumsalz und 0,86 g Fischerbase werden in 25 ccm Äthanol ganz langsam, etwa im Verlauf von 20 Minuten, zum Sieden erhitzt und 3 Minuten sieden gelassen. Man läßt abkühlen und stellt zur Kristallisation. Nach 24 Stunden wird das Rohprodukt abfiltriert und getrocknet. Das Produkt wird gereinigt durch Umkristallisieren aus Eisessig oder durch Umlösen in Aceton-Äther. Nach der letzten Methode erhält man die Substanz in Form von kleinen, grünen Nadeln, während die erstere Methode grüne Kristalle mit bronzefarbenem Oberflächenglanz liefert. Der Zersetzungspunkt liegt bei 212°. Die Lösung in Methanol, Äthanol und Eisessig ist blau, in Aceton, Essigsäureanhydrid und Wasser etwas rotstichig blau, in konz. Schwefelsäure rotviolett.

21,38 mg Subst.	43,69 mg CO_2	9,17 mg H_2O	2,92 mg Fe_2O_3
$C_{27}H_{28}ONCl_4Fe$	ber. 55,88% C	4,86% H	12,12% Fe
	gef. 55,78% C	4,80% H	12,03% Fe

Methinfarbstoff aus 4-Formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat und Trimethylmethylenindolenin. (Fischerbase.)

2,3 g Formyltetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 0,86 g Fischerbase werden in 25 ccm Äthanol auf dem Wasserbad unter Rückfluß am Steigrohr erhitzt. Die Lösung färbt sich bald blaugrün. Die Kondensation ist nach etwa 30—40 Minuten beendet. Man läßt abkühlen und 12 Stunden stehen. Das ausgeschiedene Kondensationsprodukt wird abfiltriert und getrocknet. Gereinigt wird das Produkt durch Umkristallisieren aus Eisessig oder durch Umfällen mit Aceton-Äther. Man erhält die Substanz in Form von kleinen, dunkelblauen Kristallen, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Methanol, Aceton, Eisessig, Essigsäureanhydrid und Pyridin lösen die Substanz mit intensiv blauer, konz. Schwefelsäure mit grünstichig gelber Farbe. Unlöslich in Äther und Benzol.

23,57 mg Subst.	50,07 mg CO_2	9,17 mg H_2O	
$C_{30}H_{28}ONCl_4Fe$	ber. 58,46% C	4,58% H	
	gef. 57,94% C	4,35% H	

Methinfarbstoff aus 3-Methyl-4-formyl-tetrahydronaphtoxanthyliumtetrachloroferriat und Trimethylmethylenindolenin. (Fischerbase.)

2,35 g Methylformyltetrahydronaphtoxanthyliumsalz und 0,86 g Fischerbase werden in 25 ccm Äthanol auf dem Wasserbad unter Rückfluß am Steigrohr erhitzt. Die Lösung färbt sich bald grün und dann blaugrün. Die Kondensation ist nach etwa 30—40 Minuten beendet. Man läßt abkühlen und 12 Stunden stehen. Dann wird das ausgeschiedene Rohprodukt abfiltriert und getrocknet. Gereinigt wird die Substanz durch Umkristallisieren aus Eisessig oder durch Umfällen mit Aceton-Äther. Das Produkt wird in Form von kleinen, rotbraunen Kristallen erhalten, die sich bei 224,5° zersetzen. Die Lösung in Methanol, Aceton, Essigsäureanhydrid, heißem

Eisessig, Pyridin und Wasser ist blau, in konz. Schwefelsäure orange. Unlöslich in Äther und Benzol.

21,50 mg Subst.	46,45 mg CO_2	9,26 mg H_2O	2,67 mg Fe_2O_3
$C_{31}H_{30}ONCl_4Fe$	ber. 59,05% C	4,79% H	8,86% Fe
	gef. 58,92% C	4,81% H	8,68% Fe

Literaturverzeichnis

1. Decker u. v. Fellenberg, Ann. 356, S. 299. Ann. 364, S. 22.
2. C. G. Le Fevre, R. L. W. Le Fevre u. I. Pearson J. Chem. Soc. 1934, S. 37. O. Riester, Dissertation Bonn 1937, S. 40.
3. O. Riester, Dissertation Bonn, 1937, S. 14.
4. O. Schmitz-Dumont, J. pr. Ch. 132, S. 40.
5. W. Dilthey, J. pr. Ch. 114, S. 188.
   H. Wübken, Dissertation Bonn 1927.
6. O. Riester, Dissertation Bonn 1937, S. 18, 41.
7. O. Riester, Dissertation Bonn 1937, S. 16, 47, S. 19, 48, S. 17, 48, S. 20.
8. O. Riester, Dissertation Bonn 1937, S. 41.
9. I. M. Heilbronn u. I. S. Buck, J. Chem. Soc. 1922, S. 1198
10. R. Wizinger, Privatmitteilung.
11. R. Wizinger u. A. Grüne, unveröffentlicht, zum Patent angemeldet.
12. Borsche u. Geyer, Ann. 393, S. 30.
13. W. Dilthey, Ber. 61^1, S. 966.
14. C. D. Harries, Ber. 24, S. 3180.
15. Borsche u. Wunder, Ann. 411, S. 54.
16. O. Wallasch, Ber. 29^2, S. 1597.
17. O. Riester, Dissertation Bonn, S. 17, 48.
18. Borsche u. Geyer, Ann. 393, S. 30.
19. Borsche u. Geyer, Ann. 393, S. 46.
20. Verbesserung der Vorschrift, D.R.P. 519806 Zus. zu 514415.
21. C. D. Harries, Ber. 24, S. 3180.
22. A. Bellefontaine, Dissertation Bonn, 1935 S. 34.
23. W. Schneider, Ber. 54, S. 2289.

Lebenslauf.

Am 5. Dezember 1909 wurde ich, Wilhelm Lambert Stevens, kath. Konfession, als Sohn des Kaufmann Hermann Stevens und seiner Gattin Maria geb. Thelen, in Günhoven bei M.-Gladbach-Rheindahlen geboren. In Günhoven besuchte ich 4 Jahre die Volksschule und von Ostern 1920 ab das Realgymnasium zu M.-Gladbach und erhielt dort Ostern 1930 das Zeugnis der Reife. Vom Sommersemester 1930 ab studierte ich an der Universität Bonn Chemie, Physik und Pharmakologie. Ab Sommersemester 1933 widmete ich mich auch dem Studium der Medizin. Im Wintersemester 1932/33 bestand ich das erste, im Sommersemester 1935 das zweite Verbandsexamen. Das medizinische Vorexamen bestand ich im Oktober 1935. Seit Januar 1936 beschäftigte ich mich mit vorliegender Arbeit, die ich im Februar 1938 abschloß.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1938.